ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
JAN 31 '53

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

83. BAND, 6. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 25 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. DEZEMBER 1952)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1952

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
15. u. 29. I., 12. u. 26. II., 12. III., 23. IV., 7. V., 11. u. 25. VI. 1953

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

83. Band / 6. Heft

Seite

Pilz, W. Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure. 6.. 1291

Orešcanin-Majhofer, B. und **R. Seiwerth.** Über 3-Methyl-pyrrolizidin (2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,3]-octan) 1298

Späth, E. † und **F. Gandini-Kesztler.** Über das Laserpitin 1301

Bittner, H. und **H. Nowotny.** Weitere magnetische Messungen an Hume-Rothery-γ-Phasen 1308

Castelliz, L. Über eine Mischkristallreihe zwischen zwei ternären Vertretern des Cl-Typs 1314

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure.

6. Die Bestimmung des Mangans und dessen Trennung vom Calcium und Magnesium.

Von

W. Pilz.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

(*Eingelangt am 23. Juni 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.*)

1. Allgemeines.

Die Fällung des Mangans als MnS hat besonders für seine Trennung von Calcium und Magnesium praktische Bedeutung. Als Fällungsmittel werden gelbes oder auch farbloses Schwefelammon verwendet. Bei Gegenwart von NH_4Cl ist die Fällung von MnS mit gelbem Schwefelammon auch nach 24 Stdn. noch unvollständig[1], während bei Verwendung des farblosen Fällungsmittels nach 12 Stdn. filtriert werden kann.

Die Anwesenheit von Ammonsalzen und freiem Ammoniak wirkt verzögernd[2]. Zur Vervollständigung der Fällung wird ein Zusatz von $HgCl_2$ empfohlen[3].

Auffallend ist die Existenz von zwei Modifikationen. Praktische Bedeutung für die Analyse dürfte nur die fleischfarbene haben, obwohl sich die grüne Modifikation besser als Wägeform eignet; sie ist jedoch schwer zu erhalten. Besonders die Anwesenheit von Ammonsalzen, die im vorliegenden Falle jedoch unbedingt nötig ist, stört[4]. Alkalisulfide wirken stark hemmend[5].

---

[1] *A. Classen*, Z. analyt. Chem. **8**, 370 (1869).

[2] *R. Fresenius*, Z. analyt. Chem. **11**, 413 (1872).

[3] *E. Murman*, Mh. Chem. **19**, 404 (1898).

[4] *W. Fischer*, J. russ. Physik. Chem. Ges. **46**, 1519 (1914); durch Zbl. **1915 I**, 108. — *F. Strohmeier*, Diss. München (1912). — *F. Zagelmeier*, Diss. München (1913). — *M. Orthey*, Z. analyt. Chem. **47**, 547 (1908). — *A. Ders*, ibid. **54**, 104 (1915). — *G. Landensen*, J. physik. Chem. **36**, 2521 (1932).

[5] *J. C. Olsen*, *E. S. Clowes* und *W. O. Weidmann*, J. Amer. chem. Soc. **26**, 1622 (1904).

Das Hauptgewicht bei Sulfidfällung liegt heute auf der Ausführungen von Trennungen. Auch wird man auf Sulfide als Wägeform verzichten können, wenn man an deren Stelle wesentlich raschere und genauere maßanalytische Methoden verwenden kann, besonders dann, wenn sie unmittelbar nach Auflösung der abgetrennten Fällung ausführbar sind.

Um dieser Richtlinie gerecht zu werden, wurde untersucht, inwieweit die Komplexonmethoden nach *Schwarzenbach*[6], die bekanntlich von überraschender Einfachheit und Genauigkeit sind, nach Sulfidfällungen und Trennungen verwendbar sind. Dabei wurden gute Resultate erzielt[7].

Voraussetzung dazu ist, daß alle verwendeten Reagentien absolut rein sind. So enthält das im Laboratorium verwendete destillierte Wasser vielfach Spuren von Kupfer, die eine exakte Titration unmöglich machen. Das Wasser muß auf jeden Fall, wie bei *H. Flaschka*[8] angegeben, durch eine Säule Wofatit KS geleitet werden. Spuren von Calcium und Magnesium, die oft vom Glas herrühren, bedingen Überwerte, da sie unter den Bedingungen der hier beschriebenen Titrationen mitbestimmt werden.

Besondere Aufmerksamkeit muß der Bereitung eines von störenden Kationen freien Fällungsmittels zugewendet werden (siehe unten).

Es ist zu bemerken, daß gefällte Sulfide im allgemeinen mit verd. heißer Salzsäure vom Filter gelöst und die erhaltenen Lösungen 5 Min. gekocht werden müssen, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Dann wird auf 30° abgekühlt, mit verd. Ammoniak auf den bezeichneten pH-Wert gebracht und nach Indikatorzusatz titriert.

Die bisher ausgeführten orientierenden Vorversuche berechtigen zu der Annahme, daß aus der Kombination moderner Sulfidfällungsmittel und der Komplexonmethoden ein Fortschritt in bezug auf Schnelligkeit und Genauigkeit in der praktischen Analyse zu erwarten ist.

2. Die Bestimmung des Mangans mit T. T.

Die Bestimmung ist ausführbar durch Fällung der schwach sauren, von Ammonsalzen freien Lösung von $MnCl_2$ mit T. T. Na. Eine Trübung tritt sofort in der Kälte auf. Die längste beobachtete Induktionszeit bei Zimmertemp. beträgt 3 Min. Nach dem Erhitzen bis zum beginnenden Blasenwerfen kann sofort filtriert werden. Das MnS ist fleischfarben und flockig; es können alle Filter verwendet werden, Peptisation tritt bei Abwesenheit von Ammonsalzen nicht auf.

Der pH-Wert der zu fällenden Lösung soll so eingestellt werden, daß das Filtrat nach der Fällung alkalisch reagiert. Das ist sehr einfach

---

[6] *Schwarzenbach* und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta, seit 1945.

[7] Herrn Dr. *H. Flaschka* sei an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge bestens gedankt.

[8] *H. Flaschka*, Mikrochem. **39**, 38 (1952).

daran erkenntlich, daß die überstehende Lösung bzw. das Filtrat gelb gefärbt sein muß. Ist das nicht der Fall, war entweder die Probe zu sauer oder es wurde zu wenig Fällungsmittel angewandt. Man verfährt praktisch folgendermaßen: Die Manganlösung wird in der Kälte mit verd. Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert, in der Kälte T. T. Na zugegeben und nach dem Erhitzen filtriert.

Bei Abwesenheit von Ammon- und anderen Fremdsalzen kommt man mit der theoret. Menge Fällungsmittel aus.

Es wurde der Einfluß der Ammonsalze studiert. Besonders Ammoniumchlorid wirkt stark verzögernd auf die Fällung. Bei Anwesenheit von wenig Mangan (8,50 mg in 100 ml) in einer Lösung, die 2,5 n an NH_4Cl ist, unterbleibt die Fällung ganz, wenn die theoret. Menge T. T. Na angewendet wird. Die Abscheidung wird jedoch quantitativ, wenn mit einem 4- bis 5fachen Überschuß gearbeitet wird. Etwa denselben Einfluß üben auch $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4NO_3 aus. Am stärksten hemmend wirkt CH_3COONH_4. Allerdings ist auch hier eine quantitative Abscheidung zu erreichen, wenn ein 5facher Überschuß des Fällungsmittels genommen wird.

Ammonsalze zeigen auch einen starken Einfluß auf die Konsistenz der Niederschläge. Je höher ihre Konzentration ist, desto feiner kristallin fällt das MnS. Es wurde untersucht, welche Filterart sich, bei größter Durchlaufgeschwindigkeit, am besten eignet (Tabelle 1).

Tabelle 1. Einfluß von Ammonsalzen auf die Konsistenz von mit T. T. Na gefälltem MnS.

Mn	Lösung	NH_4Cl	T. T. Na	Filter*	Filtrat	
mg	ml	m	ml	Art	Farbe	Probe**
60,0	100	1,4	20	SB	gelb	—
60,0	100	2,3	20	SB	trüb	+
60,0	100	2,3	20	WB	gelb	—
120,0	100	3,1	40	WB	trüb	+
120,0	100	3,1	50	BB	gelb	—
120,0	100	4,5	60	BB	gelb	—
60,0	100	4,5	30	BB	gelb	—

* WB = Weißband, SB = Schwarzband, BB = Blaubandfilter von *Schleicher* und *Schüll*.

** Probe auf Mn im Filtrat mit Formoxim[9].

Bei Anwesenheit auch anderer Fremdsalze tritt bei Zugabe des Fällungsmittels zunächst eine dunkelbraune bis schwarze Färbung der Lösung ein, die je nach der Temp. nach 1 bis 4 Min. in eine helle milchige

[9] *C. Brenner*, Diss. Zürich 1919; durch *Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie, 18. Aufl., I. Bd., S. 161.

Trübung übergeht. Bereits bei etwa 70 bis 80° setzt sich das MnS ab, wobei die überstehende Lösung hellgelb und klar wird. Nach weiterem Erwärmen bis zum beginnenden Blasenwerfen kann sofort filtriert werden.

Während in reinen Manganlösungen schon bei 30° quantitative Fällung eintritt, erfolgt diese bei Anwesenheit von Fremdsalzen erst bei 70 bis 80°, wozu ein 4- bis 5facher Überschuß an Fällungsmittel notwendig ist.

Die Bestimmung des gefällten MnS wurde durch Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure durchgeführt[10]. Hierzu wurde das Sulfid mit heißer, zirka 0,2 n HCl vom Filter gelöst und die entstandene $MnCl_2$-Lösung 5 Min. gekocht. Nach Zugabe von festem Magnesiumkomplexonat wird mit verd. Ammoniak neutralisiert, Eriochromschwarz T [11] als Indikator zugesetzt und mit Äthylendiamintetraessigsäure, wie *Flaschka*[8] für die Mikroanalyse angegeben hat, titriert. Verfügt man nicht über festes Magnesiumkomplexonat, kann man sich leicht eine entsprechende Lösung herstellen (siehe unten), die an Stelle des festen Salzes verwendbar ist.

3. Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Mangans mit T. T.

Die zu analysierende Probe wird in der Kälte mit verd. Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert. Eine hierbei auftretende Trübung wird mit verd. Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Dann läßt man aus einer Pipette einen zirka 5fachen Überschuß an T. T. Na zufließen und erwärmt bis zum beginnenden Blasenwerfen. Es kann sofort auf Papier filtriert werden. Gewaschen wird mit reinem, heißem Wasser.

Zur Bestimmung löst man das MnS mit heißer, zirka 0,2 n HCl vom Filter und kocht die entstandene Lösung 5 Min. Nach dem Abkühlen auf 40° (Kühlbad) fügt man festes oder gelöstes Magnesiumkomplexonat, Eriochromschwarz T und dann so viel Ammoniak zu, bis sich die Lösung deutlich violett färbt. Es kann sofort mit Äthylendiamintetraessigsäure auf Reinblau titriert werden.

Die nach dieser Vorschrift analysierten Proben zeigten gute Resultate. Die Abweichungen betragen höchstens $\pm$ 0,3% bei Mn-Mengen von 20 bis 200 mg (Tabelle 2). Der Zeitbedarf pro Bestimmung ist zirka 15 bis 20 Min.

---

[10] Herrn Dr. *Fritz Huditz*, Graz, sei an dieser Stelle für die Überlassung von Äthylendiamintetraessigsäure bestens gedankt.

[11] Eriochromschwarz T ist identisch mit Chromogenschwarz ETOO spez. von *Bayer*. Das *Bayer*-Werk Leverkusen hat mir in dankenswerter Weise eine ausreichende Probemenge zur Verfügung gestellt.

Tabelle 2. Beleganalysen: Bestimmung des Mangans mit T. T.

Mn gegeb.	Mn gef.	Fehler	
mg	mg	mg	%
18,5	18,5	± 0,0	± 0,00
38,5	38,4	— 0,1	— 0,25
88,5	88,4	— 0,1	— 0,11
120,2	120,3	+ 0,1	+ 0,08
122,5	122,8	+ 0,3	+ 0,28
128,5	128,2	— 0,3	— 0,26
166,3	166,0	— 0,3	— 0,18
180,2	180,2	± 0,0	± 0,00
185,9	186,2	+ 0,3	+ 0,19
210,6	210,7	+ 0,1	+ 0,05

. Trennung des Mangans von Calcium und Magnesium mit T. T.

Diese für die Praxis sehr wichtige Trennung ist unter Verwendung on T. T. mit großer Sicherheit in kurzer Zeit ausführbar. Hierbei wird – wie beim Arbeiten mit H_2S — das Magnesium mit Ammonchlorid n Lösung gehalten, während man das Mangan als Sulfid abtrennt. Die Reaktion verläuft in gleicher Weise, wie bei reinen, nur Ammonsalze nthaltenden Manganlösungen beschrieben wurde.

Das Filtrat der MnS-Fällung, das außer den Ammonsalzen und allem Magnesium noch den Überschuß von T. T. Na enthält (gelbe Farbe), ird mit HCl angesäuert, worauf die Lösung farblos und vom ausgeschiedenen Schwefel trüb wird. Das Mg kann in der trüben Probe hneweiters mit Äthylendiamintetraessigsäure maßanalytisch bestimmt erden; allerdings muß die Indikatormenge vergrößert werden. Die rübung kann aber auch durch Zusatz von Bromwasser und Wegkochen es überschüssigen Broms geklärt werden.

Calcium läßt sich in derselben Weise wie Magnesium bestimmen. ur muß Mg-Komplexonat (zur Verbesserung des Umschlages[8]) zugefügt erden. Sind Ca und Mg gleichzeitig anwesend, muß das mit HCl angesäuerte Filtrat der MnS-Fällung mit Brom entfärbt und die beiden ationen nach einer bekannten Methode getrennt werden.

Besonderes Augenmerk ist dem zur Neutralisation zu verwendenden mmoniak zuzuwenden. Es gelten dieselben Anforderungen an Carbonatreiheit wie bei den bekannten Methoden.

Arbeitsvorschrift zur Trennung des Mangans vom Calcium und Magnesium mit T. T.

Die zu analysierende Probe wird mit verd. karbonatfreiem Ammoniak gen Methylrot neutralisiert. Eine hierbei auftretende Trübung wird

mit Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Dann fügt man je nach der Mg-Menge 4 bis 6 g Ammoniumchlorid und in der Kälte einen zirka 5fachen Überschuß an T. T. Na zu (auch ein weit größerer Überschuß schadet nicht). Nach dem Erwärmen bis zum beginnenden Blasenwerfen kann sofort auf Papier filtriert werden. Das Filtrat muß klar und gelb gefärbt sein. Ausgewaschen wird mit 100 ml heißem Wasser, dem 5 ml konz. NH_3 zugefügt wurden.

Das Mangan befindet sich als MnS auf dem Filter. Die Bestimmung erfolgt wie oben angegeben.

Das Filtrat wird mit zirka 1 n HCl angesäuert, wobei eine milchige Trübung auftritt. Man kocht einige Min., läßt auf 40° abkühlen, fügt 2 Spatelspitzen Indikator und dann so viel verd. Ammoniak zu, bis sich die Lösung deutlich violett färbt. Es kann sofort mit Äthylendiamintetraessigsäure auf Reinblau titriert werden.

Ist an Stelle von Mg Calcium anwesend, wird völlig analog verfahren, nur fügt man vor der Titration etwas Mg-Komplexonat zu.

Die nach dieser Vorschrift analysierten Proben zeigten gute Resultate. Die Abweichungen betragen höchstens 0,3% bei Mn-, Mg- und Ca-Mengen von 20 bis 200 mg. Die Ergebnisse der Trennungen Mn—Mg und Mn—Ca sind gleichwertig, so daß auf die Wiedergabe getrennter Beleganalysen verzichtet werden kann (Tabelle 3). Der Zeitbedarf einschließlich der maßanalytischen Bestimmungen beträgt zirka 20 bis 30 Min.

6. Reagentien und Lösungen.

a) Manganlösung.

$MnCl_2$ wurde in Wofatitwasser gelöst;
Titerstellung: Auswaage von Pyrophosphat;

maßanalytisch mit Äthylendiamintetraessigsäure;
10 ml = 52,50 mg Mn.

Tabelle 3. Beleganalysen: Trennung Mangan—Magnesium mit T. T.

Mn gegeb.	Mn gef.	Diff.		Mg gegeb.	Mg gef.	Diff.	
mg	mg	mg	%	mg	mg	mg	%
20,0	20,0	± 0,0	± 0,00	200,8	200,6	— 0,2	— 0,10
65,2	65,2	± 0,0	± 0,00	105,6	105,8	+ 0,2	+ 0,11
65,2	65,1	— 0,1	— 0,15	78,2	78,3	+ 0,1	+ 0,18
128,5	128,2	— 0,3	— 0,26	52,6	52,7	+ 0,1	+ 0,21
150,0	150,2	+ 0,2	+ 0,15	26,3	26,3	± 0,0	± 0,00

b) Magnesiumlösung.

$MgCl_2$ wurde in Wofatitwasser gelöst.
Titerstellung: Auswaagen als Oxinat und Pyrophosphat;

maßanalytisch mit Äthylendiamintetraessigsäure;
10 ml = 56,60 mg Mg.

c) Calciumlösung.

$CaCl_2$ wurde in Wofatitwasser gelöst.
Titerstellung: Auswaage von CaO;
maßanalytisch mit Äthylendiamintetraessigsäure;
10 ml = 62,50 mg Ca.

d) T. T. Na.

NaOH p. A. *Merck* wurde in Wofatitwasser gelöst und 3fach destillierter Schwefelkohlenstoff zugefügt. Als Gefäß diente eine mehrfach ausgedämpfte 5-l-Glasflasche mit eingeschliffenem Stöpsel. Die mit den Reagentien beschickte Flasche wird in einen Thermostaten gestellt und während 8 Tagen auf einer Temp. von 35° gehalten. Es ist zweckmäßig, täglich mindestens 1mal durchzuschütteln. Nach dieser Zeit ist die Lösung tief orangerot gefärbt und kann, vom Schwefelkohlenstoff abgetrennt, zur Analyse verwendet werden.

Zur Prüfung auf Reinheit säuert man 50 ml davon mit HCl an, kocht 5 Min., läßt auf 40° abkühlen, fügt 1 g Ammoniumchlorid, Indikator und dann so viel verd. Ammoniak zu, bis die trübe Lösung deutlich gefärbt wird. Tritt reine Blaufärbung ein, ist das Reagens einwandfrei. Tritt Violettfärbung auf, so muß ein Tropfen einer 0,1 n Äthylendiamintetraessigsäure genügen, um Blaufärbung zu erzeugen. Wird mehr Maßlösung verbraucht oder ist der Umschlag nicht klar, waren die verwendeten Reagentien nicht einwandfrei rein.

e) Indikator.

Eriochromschwarz T = Chromogenschwarz ETOO spez. von *Bayer* wird im Verhältnis 1 : 200 mit NaCl p. A. intensiv verrieben. Für eine Titration verwendet man eine Spatelspitze des Pulvers.

f) Magnesiumkomplexonat.

Man bereitet eine Lösung eines Magnesiumsalzes und ermittelt ihren Gehalt durch 2 bis 3 Titrationen mit einer Lösung von Äthylendiamintetraessigsäure. Dann mischt man die beiden Lösungen im äquivalenten Verhältnis. Die so hergestellte Mischung kann an Stelle von festem Magnesiumkomplexonat verwendet werden.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung des Mangans und dessen Trennung von Calcium und Magnesium mit Trithiokarbonat wird beschrieben. Besonders im Hinblick auf Sicherheit und Zeitdauer der Fällungen zeigen sich deutliche Vorteile gegenüber dem Arbeiten mit Schwefelwasserstoff. Geruch nach H_2S tritt bei diesen Reaktionen nicht auf. Die Darstellung und Prüfung eines besonders reinen Fällungsmittels wird beschrieben. Arbeitsvorschriften und Beleganalysen werden mitgeteilt.

Es wird die Verwendbarkeit der *Schwarzenbach*schen Komplexonmethoden nach Sulfidfällungen und Trennungen mit T. T. untersucht. Dabei wurden gute Resultate erzielt.

Über 3-Methyl-pyrrolizidin (2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,3]-octan).

Von

B. Oreščanin-Majhofer und R. Seiwerth.

Aus dem Institut für industrielle Forschungen in Zagreb, Jugoslavien.

(Eingelangt am 11. Juli 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

In mehreren vorangegangenen Arbeiten wurde gezeigt, daß die Tetrahydro-2-furyl-alkohole ein geeignetes und leicht herstellbares Ausgangsmaterial für die Synthese einiger bicyclischer Amine mit Stickstoff als Verzweigungsatom sind. So wurden bis jetzt ausgehend von 3-(Tetrahydro-2-furyl)-propanol das Pyrrolizidin[1], aus 5-(Tetrahydro-2-furyl)-pentanol das 1-Aza-bicyclo-[0,3,5]-decan[2], und aus 3-(Tetrahydro-2-furyl)-butanol das 1-Methyl-pyrrolizidin 4-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,3]-octan[3] hergestellt.

Alle diese Synthesen verlaufen sehr einfach. Durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf die erwähnten Tetrahydro-2-furyl-alkohole entstehen Tribromderivate, die mittels methylalkoholischen Ammoniaks nach der Methode von *V. Prelog* und Mitarbeiter[4] in die gesuchten bicyclischen Basen überführt wurden.

Im Zusammenhang mit unseren Versuchen haben wir eine Synthese des 3-Methyl-pyrrolizidins (I) durchgeführt. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der bisher unbeschriebenen Base diente uns 4-(Tetrahydro-2-furyl)-butanol-(2) (II). Dieses wurde auf bekannte Weise mittels rauchender Bromwasserstoffsäure in 1,4,7-Tribromoctan (III) umgewandelt. Mit methylalkoholischem Ammoniak erhalten wir aus dem

---

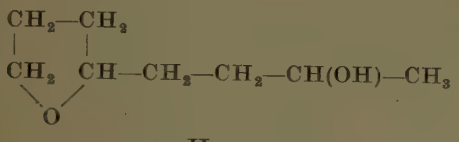
[1] *R. Seiwerth*, Arhiv za kemiju **23**, 77 (1951).

[2] *R. Seiwerth*, O jednostavnoj sintezi 1-aza-biciklo-[0,3,5]-dekana (Über die einfache Synthese des 1-Aza-bicyclo-[0,3,5]-decans), Arhiv za kemiju, im Druck.

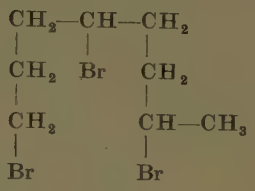
[3] *R. Seiwerth* und *B. Oreščanin-Majhofer*, O sintezi 1-metil-pirolicidina (Über die Synthese des 1-Methyl-pyrrolizidins), Arhiv za kemiju, im Druck.

[4] *V. Prelog* und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **532**, 69 (1937).

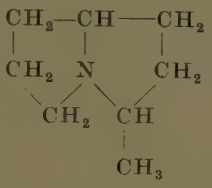
Tribromderivat in 80% der theoretischen Ausbeute eine einheitliche, wasserlösliche, flüchtige, tertiäre Base, das 3-Methyl-pyrrolizidin. Dasselbe wurde durch das gut kristallisierende Pikrat und Pikrolonat charakterisiert.



II



III



I

Experimenteller Teil.

1,4,7-Tribromoctan (III).

10 g 4-(Tetrahydro-2-furyl)-butanol-(2) (II) wurden durch 4 Stdn. mit 120 ccm 69%iger Bromwasserstoffsäure auf 100° im Bombenrohr erhitzt. Der Inhalt des Rohres, der ein schweres braunes Öl enthielt, wurde mit Benzol ausgeschüttelt. Die benzolische Schicht wurde mit Wasser, Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die Benzollösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet, das Benzol abdestilliert und der Rückstand einer Destillation i. Vak. unterworfen. Fast das ganze Produkt destillierte bei 110° und 0,45 mm. Es ist ein wasserklares, im Wasser unlösliches Öl von charakteristischem Geruch. Ausbeute 24,1 g, das sind 99% d. Th.

$C_8H_{15}Br_3$. Ber. Br 68,31. Gef. Br 68,34.

3-Methyl-pyrrolizidin (I) (2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,3]-octan).

23,8 g Tribromderivat wurden durch 4 Stdn. mit 250 ccm methylalkohol. Ammoniak auf 130° erhitzt. Methylalkohol und Ammoniak wurden aus dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit Bariumhydroxyd stark alkalisch gemacht und die flüchtigen Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit Salzsäure gegen Methylrot neutralisiert und bei vermindertem Druck eingeengt. Die konz. Lösung wurde mit 36 g Benzolsulfochlorid vermengt, derselben langsam 15%ige Natronlauge zugetropft und geschüttelt, bis eine dauernd alkalische Reaktion eintrat, stark alkalisch gemacht und die flüchtige tertiäre Base mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat verbrauchte die theoret. Menge von 0,5 n HCl.

Die Lösung des Hydrochlorids wurde i. Vak. eingedampft. Es schieden sich schön ausgebildete hygroskopische Kristalle aus. Die freie Base wurde mit 40%iger NaOH ausgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wurde mit NaOH und Na-Metall getrocknet, der Äther entfernt und

die Base bei gewöhnlichem Druck destilliert. Zwischen 158 bis 159° ging ein vollkommen farbloses, basisch riechendes Öl über. Ausbeute 6,8 g, das sind 80% d. Th.

$C_8H_{15}N$. Ber. N 11,19. Gef. N 11,26.

Das *Pikrat* kristallisierte aus Alkohol in zitronengelben Tafeln vom Schmp. 261,5°.

$C_8H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 15,81. Gef. N 15,62.

Das *Pikronolat* wurde aus Alkohol umkristallisiert; gelbe Prismen vom Schmp. 176,5° u. Zers.

$C_8H_{15}N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Ber. N 17,99. Gef. N 17,76.

Frau Prof. *Mira Munk-Weinert* (Mikrochemische Abteilung der Medizinischen Fakultät, Zagreb) sagen wir für Ausführung der Mikroanalysen unseren Dank.

Über das Laserpitin.

Von

E. Späth † und F. Gandini-Kesztler.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien.

(Eingelangt am 18. Juli 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Laserpitium latifolium L., eine in Österreich wachsende Umbellifere, deren Wurzel lange Zeit von den Ärzten, vor allem aber von der ländlichen Bevölkerung ihrer tonischen Eigenschaften wegen als magenstärkendes Mittel geschätzt wurde, erregte früh auch das Interesse der Chemiker.

So isolierte *Feldmann*[1] bereits im Jahre 1865 aus den Wurzeln einen Bitterstoff, den er Laserpitin benannte. Er schrieb ihm die Bruttoformel $C_{24}H_{36}O_7$ zu und erkannte in ihm den Di-angelikasäureester eines zweiwertigen Alkohols, den er mit Laserol bezeichnete.

Weitere Arbeiten über das Laserpitin erschienen erst 1883 von *Külz*[2] und 1912 von *Morgenstern*[3]. Der letztgenannte Autor bespricht die Arbeiten seiner Vorgänger, kommt aber zu wesentlich anderen Ergebnissen als *Külz*. Für das Laserpitin ermittelt er die Bruttoformel $C_{26}H_{40}O_7$ und findet diese in den Analysenzahlen der von ihm kristallisiert erhaltenen Laserpitinderivate bestätigt. Er bestimmte als erster die spez. Drehung des Laserpitins, die er in Äthanollösung mit $[\alpha]_D^{18,5} = +118{,}8°$ angibt. Durch die quantitative Verseifung des Laserpitins konnte er die Feststellung von *Feldmann*, daß im Laserpitin zwei Moleküle Angelikasäure verestert sind, bestätigen. Die Formel des Laserols ergibt sich daraus mit $C_{16}H_{28}O_5$. *Morgenstern* fand ferner, daß das Laserol, das auch er stets nur ölig erhielt, ein Lakton ist und bei der Einwirkung von Alkali zur Säure aufgespalten wird. Durch eine quantitative CO_2-Abspaltung wurde dieser Befund gestützt. Die beiden freien Hydroxylgruppen des Laserols wurden mit Hilfe der Bestimmung des aktiven

[1] *A. Feldmann*, Liebigs Ann. Chem. **135**, 236 (1865).
[2] *R. Külz*, Arch. Pharmaz. **221**, 161 (1883).
[3] *O. Morgenstern*, Mh. Chem. **33**, 709 (1912).

Wasserstoffes nach *Zerewitinoff* und der Darstellung eines amorphen Diacetyllaserols nachgewiesen. Da also das Laserol und dessen Reaktionsprodukte nur in öliger bzw. amorpher Form erhalten werden konnten, verlieren *Morgensterns* Versuche sehr viel an Beweiskraft. So erhält *Morgenstern* auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Laserol ein amorphes Phenylhydrazon und glaubt damit nachgewiesen zu haben, daß das fünfte Sauerstoffatom des Laserols in einer Ketogruppe vorliegt. Die Oxydation des Laserols mit $KMnO_4$ liefert neben Ameisensäure eine Säure $C_8H_{16}O_3$, die ebenfalls amorph auftrat und auf Grund ihrer Oxydationsprodukte (Methyläthylessigsäure und Bernsteinsäure) als 5-Methyl-heptanol-4-säure-1 angesprochen wurde.

Die von uns im Jahre 1935 am Laserpitin durchgeführten Arbeiten[4] erbrachten folgende Ergebnisse:

Wir erhielten das Laserpitin in einer Ausbeute von 2,24% (*Morgenstern* 1,8%) und konnten dabei die Feststellung machen, daß Laserpitin in zwei Formen mit verschiedenen Schmp. auftritt, also dimorph ist. Laserpitin läßt sich im Hochvak. unzersetzt destillieren, es besitzt vor und nach der Destillation das von *Morgenstern* angegebene Drehvermögen. Die Analysenzahlen des reinen Laserpitins führten uns zur Aufstellung der neuen Formel $C_{25}H_{38}O_7$. Die untenstehende Zusammenstellung zeigt die von den verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Formeln auf.

	Laserpitin	Laserol
Feldmann[1]	$C_{24}H_{36}O_7$	$C_{14}H_{22}O_4$
Külz[2]	$C_{15}H_{22}O_4$	$C_{20}H_{30}O_5$
Morgenstern[3]	$C_{26}H_{40}O_7$	$C_{16}H_{28}O_5$
Eigene	$C_{25}H_{38}O_7$	$C_{15}H_{26}O_5$ (kristallisiert)

Die bei der Hydrierung aufgenommene Wasserstoffmenge stimmt mit dem nach unserer Formel für zwei Doppelbindungen berechneten Verbrauch gut überein. Da die beiden Doppelbindungen den beiden Angelikasäuren zugeschrieben werden müssen, kann der übrige Molekülrest keine solche enthalten.

Da bei der alkalischen Spaltung des Laserpitins bzw. des Tetrahydrolaserpitins in beiden Fällen neben Angelikasäure bzw. Methyläthylessigsäure auch von uns das Laserol nur als dunkles Harz erhalten wurde, das im Hochvak. unter Gasabgabe als gelbes Öl überdestillierte, versuchten wir durch schonendere Verseifungsmethoden Laserpitin in Laserol überzuführen. Es sollte auf jeden Fall eine Aufspaltung des Laktonringes vermieden werden, da vielleicht damit Verharzung und Verfärbung des Reaktionsproduktes zusammenhängt. Dieses Ziel konnte aber mit den üblichen Verseifungsmethoden nicht erreicht werden. Ent-

[4] Dissertation *F. Kesztler*, April 1936, Universität Wien.

weder wurde das Laserpitin überhaupt nicht angegriffen oder es trat Bildung öliger Produkte ein. Schließlich glauben wir bei Versuchen, die anderen Zwecken dienten, zu kristallisiertem Laserol gelangt zu sein.

Nach der Einwirkung von Ozon auf Laserpitin erhielten wir bei der üblichen Aufarbeitung schöne farblose Kristalle, die bei 189 bis 193° schmolzen. Die Analyse dieses Stoffes stimmt sehr gut auf die Formel $C_{15}H_{26}O_5$, was der Formel des Laserols entspricht. Es dürfte also der bei der Ozonolyse zu erwartende Di-brenztraubensäureester des Laserols in Gegenwart der gleichzeitig gebildeten Essigsäure beim Verkochen mit Wasser verseift worden sein, ohne daß während dieser Reaktion eine andere Veränderung eintritt. Das kristallisierte Produkt löst sich in heißer Natronlauge unter allmählicher Braunfärbung. Dieses Verhalten läßt das Vorhandensein einer Laktongruppe vermuten. Aus der Lösung kann nach dem Ansäuern der eingesetzte Stoff nicht mehr in kristallisierter Form erhalten werden. Es resultiert ein braunes Harz, das die gleichen Eigenschaften aufweist, wie das bei der alkalischen Verseifung des Laserpitins anfallende ölige Laserol.

Einen Beweis für die Identität dieses kristallisierten Produktes mit dem „nativen Laserol" konnten wir nicht erbringen. Wir versuchten durch Behandlung des Laserols mit Methyläthylessigsäurechlorid ein entsprechendes Tetrahydrolaserpitin zu resynthetisieren, erhielten aber dabei ein Öl, das nicht die erwarteten Analysenzahlen aufwies.

Versuche zum Nachweis einer Carbonylgruppe im Laserpitin mit Semicarbazidchlorhydrat blieben negativ. Ferner gelang es uns nicht, bei den von uns mit kleineren Mengen durchgeführten Oxydationsversuchen die von *Morgenstern* angegebene Säure $C_8H_{16}O_3$ aufzufinden. Dagegen erhielten wir bei der Oxydation des Laserpitins mit CrO_3 Diacetyl, das als Disemicarbazon im Gemisch mit einer synthetischen Probe keine Depression gab. Die bei weiteren Oxydationsversuchen mit Bleitetraacetat in geringer Menge erhaltenen Produkte konnten nicht mehr näher untersucht werden. Schließlich wurde die Arbeit aus äußeren Gründen abgebrochen.

Experimenteller Teil.

Isolierung des Laserpitins.

13,245 kg trockene, feingemahlene Wurzeln von Laserpitium latifolium L. extrahierten wir in Portionen von etwa 1500 g 2 Tage mit Äther. Der Extrakt wurde von den ausgeschiedenen Kristallen abgegossen und eingedampft. Nach dem Entfernen des Äthers im Vak. folgte eine Extraktion des Rückstandes mit Petroläther, bis keine nennenswerten Mengen mehr in den Petroläther übergingen. Der darin lösliche Anteil kristallisierte sofort beim Impfen mit Laserpitinkristallen, die wir in dankenswerter Weise von Herrn *O. Morgenstern* erhalten hatten. Das in Petroläther unlösliche Harz wurde in Äther aufgenommen, mit einer wäßr. 1%igen KOH durchge-

schüttelt, der Äther mit NaCl getrocknet, darauf mit 5 kg Sand gut durchgemischt und der Äther völlig verdunsten gelassen. Das auf diese Weise fein verteilte Harz wurde nun 2 Tage mit Petroläther extrahiert. Auch dieser Extrakt gab beim Impfen noch reichliche Kristallausscheidung. Nach Vereinigung aller Kristallfraktionen und ihrer Befreiung von anhaftendem Sirup durch Waschen mit wenig Petroläther wurden die Kristalle in Äther gelöst, filtriert, der Äther verdampft und aus Petroläther erneut kristallisieren gelassen. Nach nochmaligem Umlösen auf die gleiche Weise erhielten wir 192,5 g Laserpitin vom Schmp. 116 bis 117°. Aus den Mutterlaugen konnten noch 104,2 g reines Laserpitin isoliert werden, so daß die Gesamtausbeute an reinem Laserpitin 296,7 g = 2,24% beträgt.

Bei einem Versuch, bei dem wir keine Impfkristalle zur Verfügung hatten, erhielten wir nach längerem Stehen in Petroläther und häufigem Kratzen eine Kristallabscheidung, die bei 93 bis 95° schmolz. Im Gemisch mit Laserpitinkristallen von *Morgenstern* (Schmp. 115 bis 117°) stieg der Schmp. auf 115 bis 117°. Eine Lösung der Kristalle vom Schmp. 93 bis 95° wurde mit Laserpitin von *Morgenstern* geimpft. Die so erhaltenen Kristalle schmolzen bei 115 bis 117°.

HV.-Destillation des Laserpitins. 0,2 g Laserpitin wurden bei 165 bis 170° (Luftbad) und 0,02 Torr destilliert. Es ging völlig farblos und ohne Rückstand über. Es wurde geimpft und bei 80° kristallisieren gelassen. Schmp. 115 bis 116°. Mischschmp. mit nicht destilliertem Laserpitin 115 bis 116°. $[\alpha]_{16}^{D} = +118{,}0°$ ($c = 6{,}24$, umgelöstes Laserpitin in absol. Äthanol, 1-dm-Rohr). $[\alpha]_{16}^{D} = +118{,}6°$ ($c = 6{,}21$, destilliertes Laserpitin in absol. Äthanol, 1-dm-Rohr).

$C_{26}H_{40}O_7$. Ber. C 67,20, H 8,68.
$C_{25}H_{38}O_7$. Ber. C 66,62, H 8,50. Gef. C 66,42, 66,66, H 8,70, 8,75.

Tetrahydrolaserpitin.

4 g Laserpitin wurden in Eisessig gelöst und mit 0,7 g aushydrierter Pd-Tierkohle bei 16° und 755 mm Druck hydriert. Nach einer Aufnahme von 429 ml Wasserstoff (ber. für 2 Doppelbindungen 424 ml) kam die Hydrierung zum Stillstand. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Hydrierungsprodukt bei 165 bis 170° (Luftbad) und 0,01 Torr destilliert. Ausbeute 3,976 g. Der Schmp. lag bei 91 bis 92°. Nach *Morgenstern*[3] 92 bis 96°.

Spaltung des Tetrahydrolaserpitins mit CH_3ONa.

3,976 g Tetrahydrolaserpitin wurden in 50 ml einer 3%igen CH_3ONa-Lösung gelöst. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad färbte sich die Lösung rotbraun und es trat ein eigentümlicher Geruch auf. Nach kurzem Erwärmen wurde mit 20 ml Wasser versetzt, 2 Tage bei 15 bis 20° stehen gelassen und nach dieser Zeit der Alkohol abdestilliert. Das gefärbte Destillat gab bei Zusatz von Semicarbazid keine Fällung.

Nachdem der Alkohol entfernt war, wurde mit 10 ml konz. HCl angesäuert und das Wasser abdestilliert. Ein dunkelbraunes Öl blieb hierbei zurück. Das wäßr. Destillat mit den flüchtigen Säuren wurde mit Äther extrahiert und der Rückstand des Ätherauszuges bei 70 bis 90° Badtemp. und 10 Torr destilliert, wobei 1,549 g Säure zu gewinnen waren. Die Neutralisation dieser Menge verlangte 11,70 ml einer 3%igen CH_3ONa-Lösung, die in 1 ml 0,0288 g Na enthielt. Das aus dem Verbrauch ermittelte

Äquivalentgewicht beträgt somit 105,7. Für Methyläthylessigsäure berechnet: Ä = 102,1.

Die von der Titration zurückgewonnene Säure wurde mit 2,404 g destilliertem Phenylhydrazin 2 Stdn. auf 140° im N_2-Strom erhitzt. Es resultierte ein kristallisiertes Phenylhydrazid, das nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 98 bis 99° schmolz und im Gemisch mit synthetischem Methyläthylessigsäurephenylhydrazid keine Depression ergab.

Spaltung des Laserpitins mit CH_3ONa.

4 g Laserpitin wurden mit 50 ml 3%iger CH_3ONa-Lösung und 50 ml Wasser versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Wir arbeiteten, wie oben angegeben, auf und erhielten dabei 1,766 g Angelikasäure (Schmp. 43 bis 44°). Ber. 1,778 g. Mischschmp. mit synthetischer Angelikasäure 42 bis 44°.

Bei diesem sowie bei weiteren Verseifungsversuchen mit CH_3ONa konnte unter verschiedenen Reaktionsbedingungen neben Angelikasäure Laserol nur als braunes Öl erhalten werden, das im Hochvak. u. Zers. destillierte.

Weitere Spaltversuche des Laserpitins.

a) Mit NH_3. 1 g Laserpitin wurde mit 15 ml 25%igem NH_3 im Bombenrohr 5 Stdn. auf 100 bis 120° im Schüttelofen erhitzt. Das Laserpitin konnte in einer Ausbeute von 85,6% unverändert zurückgewonnen werden, während neben einer geringen Menge Angelikasäure etwas Öl auftrat.

Bei der Einwirkung von NH_3 auf Laserpitin unter milderen Bedingungen (Zimmertemp.) tritt überhaupt keine Umsetzung ein.

b) Mit rauchender HBr. 0,5 g Laserpitin erhitzten wir im Bombenrohr 13 Stdn. mit 1 ml bei 0° gesättigter HBr auf 50° im Schüttelofen. Das tiefrot gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit Äther verdünnt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei 0,01 Torr destilliert. Bei 180° (Luftbad) ging ein zähflüssiges Öl über, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

c) Mit CH_3MgJ nach *Grignard*. Auf 4,3 g Mg-Spähne wurden 25 g Methyljodid in 70 ml absol. Äther gelöst, zugetropft, 2 Stdn. am Wasserbad zum Sieden erhitzt und diesem Reaktionsgemisch eine Lösung von 1 g Laserpitin in 30 ml absol. Äther portionenweise zugefügt. Nach 3stündigem Erhitzen und 12 Stdn. Stehenlassen versetzten wir vorsichtig mit Wasser, säuerten mit HCl an und extrahierten mit Äther. Der Äther wurde getrocknet und der Rückstand bei 0,01 Torr destilliert, wobei wir 2 Fraktionen abnahmen: eine, die bei 120° Badtemp. als dunkelgrünes Öl überging und die Hauptfraktion, die zwischen 150 bis 170° Badtemp. destillierte. Ausbeute der höher siedenden Fraktion: 0,3635 g. Ein kristallisiertes Produkt konnte nicht erhalten werden.

d) Ozonisation. 1 g Laserpitin wurde in wenig Chloroform gelöst, mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt und bei einer Stromgeschwindigkeit von 15 l pro Std. mit 7%igem Ozon-Sauerstoffgemisch $^1/_2$ Std. behandelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels zersetzten wir das Ozonid nach *Whitmore*[5]. Dabei löste sich das Reaktionsprodukt völlig in Wasser. Aus dem ätherischen Auszug der wäßr. Lösung schieden sich schöne weiße Kristalle aus, die nach dem Destillieren (0,01 Torr, 160 bis 170° Badtemp.) bei 189 bis 193° schmolzen.

[5] *F. C. Whitmore* und *J. M. Church*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3710 (1932).

Diese Verbindung löst sich in Wasser relativ gut, ist in Benzol mäßig und in Äther bzw. Petroläther schwer löslich. Der Schmp. ist sehr unscharf, auch nach mehrmaligem Umlösen und Destillieren. Bei 172° tritt bereits leichtes Sintern ein. Die Verbindung löst sich in Lauge unter Gelbbraunfärbung. Beim Ansäuern hellt sich die Farbe auf; extrahiert man mit Äther, so erhält man einen braunen Sirup, der nicht mehr kristallisiert.

$C_{15}H_{26}O_5$. Ber. C 62,89, H 9,16.
$C_{16}H_{28}O_5$. Ber. C 63,95, H 9,40. Gef. C 62,95, H 9,14.

Versuch einer Resynthese von Tetrahydrolaserpitin.

0,05 g Laserol, erhalten durch die Ozonisation des Laserpitins, wurden mit überschüssigem Methyläthylessigsäurechlorid versetzt und das Gemisch im Metallbad auf 100° erhitzt. Nach 4stünd. Erhitzen entfernten wir bei 12 Torr und 120° Badtemp. das überschüssige Säurechlorid und trieben den Rest im Hochvak. über. Bei 0,015 Torr und 175 bis 180° destillierte ein gelbes Öl, das sich leicht in Petroläther löste und durch Abkühlen mit einer Kältemischung (Kohlensäure-Aceton) trotz Animpfen mit Tetrahydrolaserpitin nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

$C_{25}H_{40}O_6$. Ber. C 68,76, H 9,24. Gef. C 68,71, H 9,14.

Die aus den Analysendaten errechnete Zusammensetzung würde ein Tetrahydrolaserpitin besitzen, aus dem 1 Molekül Wasser ausgetreten ist.

Versuch zur Semicarbazonbildung.

1 g Laserpitin wurde in 20 ml Methanol gelöst, mit einer wäßr. konz. Lösung von 0,566 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,462 g Na-acetat versetzt und nach 24 Stdn. mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle erwiesen sich durch Schmp. und Mischschmp. als unverändertes Laserpitin.

Oxydation des Laserpitins mit rauchender Salpetersäure.

1 g Laserpitin wurde in 25 ml rauchender HNO_3 eingetragen, wobei Erwärmung auf 50° eintrat. Nach 3 Wochen Stehen bei 15 bis 20° verdampften wir die HNO_3 im Exsikkator über verd. KOH. Es blieb ein gelbes Harz zurück, das bei der Behandlung mit Wasser in einen weißen, amorphen Niederschlag überging, der sich im Hochvak. nicht destillieren ließ. Es wurde unter Rotfärbung mit verd. NH_3 gelöst, mit $CaCl_2$ die Oxalsäure gefällt und sauer mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand sublimierte zum Teil bei 1 Torr und 150° (Luftbad), wurde aber als Oxalsäure erkannt.

Oxydation des Laserpitins mit Chromsäure.

1 g Laserpitin wurde in 140 ml konz. H_2SO_4 und 160 ml Wasser kalt gelöst, zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 3 g CrO_3 in 20 ml Wasser nach und nach zugegeben. Die flüchtigen Reaktionsprodukte trieben wir am absteigenden Kühler über. Das Destillat gab mit Semicarbazidchlorhydrat einen kristallisierten Niederschlag. Schmp. nach dem Umlösen aus Eisessig 281°. Mischschmp. mit synthetischem Diacetyldisemicarbazon 282 bis 283°.

Oxydation des Laserols mit Bleitetraacetat.

0,1 g Laserol, erhalten durch Ozonisation des Laserpitins, wurde in 20 ml absol. Benzol soweit als möglich gelöst und mit 0,15 g Bleitetraacetat

unter heftigem Schütteln versetzt. Nach 20 Stdn. Schütteln wurde vom ausgeschiedenen Bleidiacetat abfiltriert und eine konz. wäßr. Lösung von 0,1 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,12 g Na-acetat zugesetzt. Beim weiteren Schütteln schied sich eine geringe Menge weißer Kristalle ab. Das Benzol wurde im Vak. vertrieben und die wäßr. Schicht mit Äther extrahiert. Nach dem Umlösen aus Methanol schmolz das Produkt bei 205° u. Zers. Im Gemisch mit Acetol-semicarbazon trat keine Depression auf. Da es sich nur um Zersetzungsschmp. handelt und Acetoin-semicarbazon bei der gleichen Temp. u. Zers. schmilzt, weitere Untersuchungen aber bei den geringen Substanzmengen nicht möglich waren, bedarf dieser Befund einer weiteren Überprüfung.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *F. Kuffner* am hiesigen Institut ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Analysenzahlen des Laserpitins veranlaßten uns, die Bruttoformel desselben auf $C_{25}H_{38}O_7$ zu ändern. Im Laserpitin sind nur zwei Doppelbindungen, die in den Angelikasäuren lokalisiert sind, enthalten. Eine CO-Gruppe ließ sich mit entsprechenden Reagenzien nicht nachweisen. Die Anwesenheit einer Laktongruppe konnte nicht sichergestellt werden. Es bleibt also die Funktion von drei Sauerstoffatomen fraglich. Bei der Ozonolyse wurde sehr wahrscheinlich das kristallisierte „native" Laserol aufgefunden, dem die Bruttoformel $C_{15}H_{28}O_5$ zukommt. Als CrO_3-Oxydationsprodukt des Laserpitins konnte eindeutig Diacetyl isoliert werden, das wahrscheinlich von den beiden Angelikasäuren herrührt.

Weitere magnetische Messungen an Hume-Rothery-γ-Phasen.

Von

H. Bittner und **H. Nowotny.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Juli 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

In einer früheren Arbeit[1] konnte gezeigt werden, daß zahlreiche *Hume-Rothery-γ*-Phasen* anomal diamagnetisch sind. Es ergab sich dabei ein Zusammenhang zwischen dem Mindestwert der Volumensuszeptibilität und dem Atomgewicht der Partner sowie die Tatsache, daß dieser Mindestwert stets auf der Seite des Metametalls liegt. Diese Erscheinung steht mit dem besonderen Charakter der *Brillouin*zonen dieser Phasen in Beziehung; eine Erklärung kann auf Grund des Bandmodells der Elektronentheorie gegeben werden.

Mit Hilfe der von einem von uns[2] beschriebenen magnetischen Apparatur, die gegenüber der zuerst benutzten einige Verbesserungen erfuhr, wurden nunmehr weitere Messungen an Legierungen mit H.-R.-γ-Phasen durchgeführt. Von den seinerzeit untersuchten Systemen wurden inzwischen die Paare Pd—Zn(Cd), Pt—Zn(Cd) noch wesentlich genauer erforscht; was die magnetischen Suszeptibilitäten angeht, stimmen diese weitgehend mit den früher ermittelten Werten überein[3]. Es verblieben noch einige Systeme mit Hg bzw. mit den 3wertigen Metametallen als B-Partner. Wegen des komplizierten Aufbaues des γ-Gebietes bei Cu—Al[4] wurde dieses Paar nochmals eingehend magnetochemisch studiert.

---

[1] *H. Nowotny* und *H. Bittner*, Mh. Chem. **81**, 887 (1950).

* Im folgenden mit H. R.-γ-Phasen bezeichnet.

[2] *H. Bittner*, Mh. Chem. **82**, 978 (1951).

[3] *H. Nowotny, A. Stempfl* und *H. Bittner*, Mh. Chem. **82**, 949 (1951). — *H. Nowotny, E. Bauer* und *A. Stempfl*, ibid. **82**, 1086 (1951). — *H. Nowotny, E. Bauer, A. Stempfl* und *H. Bittner*, ibid. **83**, 222 (1952).

Die aus Reinmetallen hergestellten Proben wurden, soweit notwendig, chemisch analysiert und gefügeanalytisch untersucht; die einzelnen Phasen wurden röntgenographisch bestimmt bzw. identifiziert.

Meßergebnisse.

1. *Kupfer—Aluminium.*

Dieses System ist insofern bemerkenswert, als hier neben der eigentlichen H.-R.-γ-Phase noch eine Reihe von γ-ähnlichen Kristallarten auftritt, die seit der röntgenographischen Analyse durch *A. J. Bradley, A. J. Goldschmidt* und *H. Lipson*[5] eindeutig unterschieden werden können. Es gibt in diesem Bereich folgende Phasen: γ, γ_1, γ_2, ζ, η_2 und η_1; davon sind γ, γ_1 und γ_2 recht nahe verwandt. γ ist die typische *H.-R.*-γ-Phase.

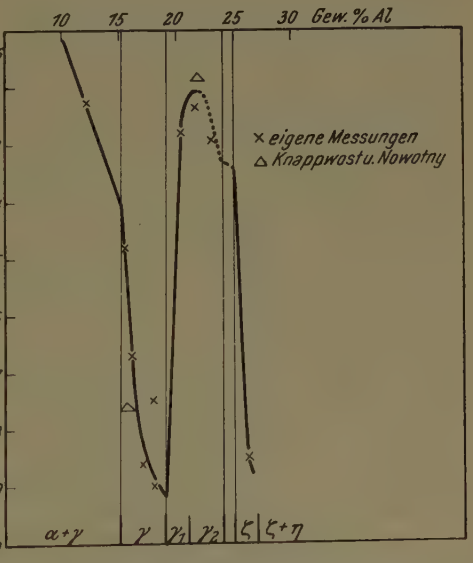


Abb. 1. Suszeptibilitätsverlauf in den γ-Phasen von Cu—Al.

Die Legierungen wurden teils unter Schutzsalz, teils in evakuierten Quarzampullen erschmolzen. Sie wurden anschließend 24 Stdn. bei 750° und endlich 100 Stdn. bei 500° getempert. Legierungen folgender Konzentrationen gelangten zur Messung: 12,1; 15,5; 16,0; 16,9; 17,9; 18,0; 20,3; 20,4; 21,7; 23,2 und 26,1 Gew.% Al. Es sei ausdrücklich erwähnt, daß die Herstellung von Legierungen bestimmter Zusammensetzung einerseits wegen des Abbrandes, andrerseits aber auch in abgeschlossenen Röhren wegen des Seigerns auf Schwierigkeiten stößt. Aus den magnetischen Messungen bekommt man den in Abb. 1 wiedergegebenen Verlauf der Suszeptibilitäten.

An das heterogene Gebiet $\alpha + \gamma$ schließt sich der starke Abfall der typischen *H.-R.*-γ-Phase an, wobei, wie erwartet, mit zunehmendem Gehalt an Al der Mindestwert der Suszeptibilität erreicht wird. Mit

[4] *A. Knappwost* und *H. Nowotny*, Z. Metallkunde **33**, 153 (1940).
[5] J. Inst. Met. **63**, 149 (1938).

Rücksicht auf den Übergang γ—γ_1 dürfte das Minimum den Betrag von $-0{,}9.10^{-6}$ nicht wesentlich unterschreiten. Überraschenderweise steigt anschließend der Suszeptibilitätswert trotz der geringfügigen Gitteränderung γ—γ_1—γ_2 sehr stark an; die γ-ähnlichen Phasen γ_1 und γ_2 sind nicht deutlich anomal diamagnetisch. Nicht völlig geklärt ist die Zuordnung der Legierungen bis 23 Gew% Al in bezug auf γ_1 und γ_2. Die Röntgenogramme dieser Legierungen zeigen das Linienmuster einer Art Mischung von γ_1 und γ_2, obwohl ein derartiges heterogenes Feld ausgeschlossen sein soll. Es sieht aber eher aus, als ob mit steigendem Al-Gehalt zuerst die Kristallart von γ_2 und dann erst die von γ_1 auftreten würde[6]. Tatsächlich ist auch γ_2 dem γ ähnlicher als γ_1. In vollkommener Übereinstimmung mit diesem Befund, sowohl magnetisch als auch röntgenographisch, stehen die Untersuchungen von *G. A. Knappwost* und *H. Nowotny*[4], deren Ergebnisse in das Diagramm ebenfalls mitaufgenommen wurden. Die Interferenz mit $\Sigma h^2 = 98$ ist bei den Proben mit 20,3 und 20,4% Al kaum schwächer als die folgende Interferenz, während dies bei der Legierung mit 21,7 bzw. 22,0 (nach *Knappwost* und *Nowotny*) eindeutig der Fall ist. Dagegen kann man einen Unterschied zwischen diesen Diagrammen und dem des γ klar beobachten. Es ist recht wenig wahrscheinlich, daß dies durch Konzentrationsverschiebungen erklärt werden kann.

Eine Legierung mit 23,2% Al ist, im Gegensatz zu den erwähnten Proben, im Gefüge zweiphasig und enthält auch nach röntgenographischen Befunden neben γ_2 die Kristallart ζ; die darauf folgende Probe mit 26,1 Gew.% Al zeigt Homogenität (ζ).

Interessant ist nun der neuerliche Abfall der magnetischen Suszeptibilität bis auf fast $-0{,}85.10^{-6}$.

Demnach beeinflussen ganz geringfügige elektronische Unterschiede die Art des Diamagnetismus in solchen γ-Phasen sehr stark.

Messungen mit noch höheren Al-Konzentrationen wurden nicht mehr durchgeführt.

2. *Kupfer—Indium.*

Von den zu Cu—Al homologen Systemen konnte nur das mit Indium untersucht werden. Leider war das zur Verfügung stehende Indiummetall nicht ganz frei von ferromagnetischen Verunreinigungen, so daß wir uns mit einer grundsätzlichen Feststellung des Auftretens von anomalem Diamagnetismus begnügen mußten. Die χ—1/H-Diagramme zeigten im Vergleich zu anderen Meßreihen eine ziemlich starke Neigung, wodurch die Sicherheit der Extrapolation leidet.

Legierungen mit 40,4; 42,5; 44,0; 45,7 und 50,0 Gew.% In wurden

[6] Zum Vergleich wurden die schematischen Diagramme bei *W. Köster* und *K. Moeller*, Z. Metallkunde **33**, 278 (1941) herangezogen.

durch Schmelzen unter Schutzsalz hergestellt, bei 500° 48 Stdn. und anschließend bei 350° 200 Stdn. getempert. Gefüge und Struktur wurden,

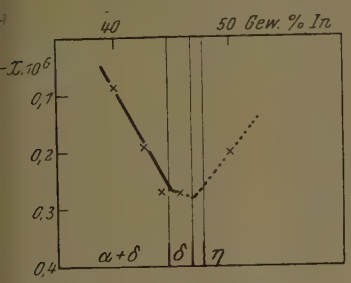


Abb. 2. Suszeptibilitätsverlauf in der γ-Phase des Systems Cu —In.

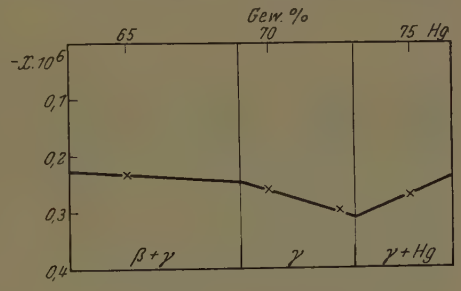


Abb. 3. Verlauf der χ-Werte bei Ag—Hg.

weitgehend in Einklang mit der Literatur[7], identifiziert. Die magnetischen Messungen führen zu der in Abb. 2 gegebenen Darstellung.

Da die Legierung mit 45,7% In noch homogen ist, dürfte sich gegenüber *F. Weibke* und *H. Eggers*[8] die Grenze $\delta/\delta+\varepsilon$ um etwa 1% gegen In verschieben; außerdem ist mit unseren Messungen auch eine geringe Verschiebung der Grenze $\alpha+\delta/\delta$ besser in Einklang. Die darauffolgende η-Phase hat ebenfalls ein γ-ähnliches Gitter. Der anomale Diamagnetismus ist bei Cu—In nicht mehr so ausgeprägt, was durchaus im Sinne der von uns beobachteten Regel (Abhängigkeit vom Atomgewicht) liegt.

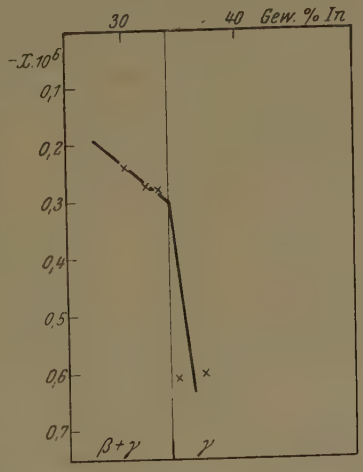


Abb. 4. Suszeptibilitäten im Bereich der γ-Phase von Ag—In.

3. *Silber—Quecksilber.*

Von diesem Paar sind die *H.-R.*-γ-Phasen seit langem bekannt[9]. Die durch Verreiben von reduziertem Ag-Pulver mit Hg hergestellten Legierungen wurden bei 400° in abgeschmolzenen Glasampullen homogenisiert und dann 200 Stdn. bei 100° getempert. Proben zwischen 65 und 68 Gew.% Hg waren heterogen und enthielten $\beta+\gamma$. Im Gebiet der *H.-R.*-γ-Phasen lagen zwei Legierungen mit 70 und 72,5 Gew.% Hg und schließlich wurde noch eine Probe mit 75 Gew.% Hg, die aus γ + Hg (nach *M. Hansen*[7]) bestand, gemessen. Den Verlauf der χ-Werte zeigt Abb. 3).

[7] *M. Hansen*, Der Aufbau der Zweistofflegierungen.
[8] *F. Weibke* und *H. Eggers*, Z. anorg. allgem. Chem. **22**, 273 (1934).
[9] *E. Hellner*, Z. Metallkunde **42**, 17 (1951).

Charakteristisch ist darin wieder das Minimum auf der Seite des B-Metalls. Gemäß dem hohen Atomgewicht liegt die zugehörige Minimalsuszeptibilität nur bei mittleren Werten (etwas unter $-0{,}3.10^{-6}$).

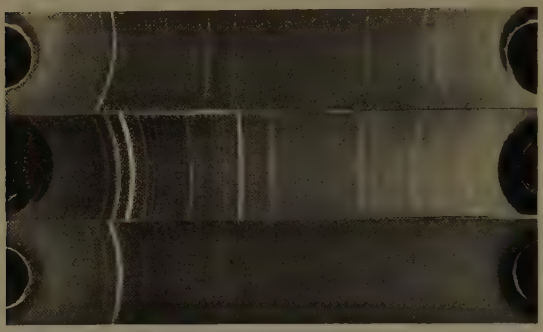


Abb. 5. Vergleich der Röntgendiagramme verschiedener γ-Phasen. Von oben nach unten: Ag—In, Cu—Zn, Cu—In.

4. *Silber—Indium.*

Die Herstellung der Proben (30,2; 32,0; 33,0; 34,8; 37,0 Gew.% Indium) erfolgte durch Schmelzen der Komponenten unter Schutzsalz. Die Legierungen wurden anschließend 48 Stdn. bei 500° und 200 Stdn. bei 150° getempert.

Die Proben mit 30,2; 32,0 und 33,0% In zeigen übereinstimmend mit *E. Hellner*[9] das Auftreten eines A 3-Gitters; die In-reicheren Proben, ebenfalls in Übereinstimmung mit dieser Arbeit, eine *H.-R.*-γ-Phase.

Die χ—1/H-Geraden hatten bei den Proben aus diesem System, im Gegensatz zu Cu—In, keine Neigung, d. h., daß sich hier kein ferromagnetischer Einfluß mehr bemerkbar macht. Offensichtlich wird die ferromagnetische Verunreinigung des In von diesen Legierungen gelöst. Der anomale Diamagnetismus ist hier recht stark ausgeprägt. Auffallend ist, daß der Mindestwert der Suszeptibilität hier viel tiefer liegt, als bei der entsprechenden Cu—In-Phase. Dies erklärt sich nun dadurch, daß bei Ag—In eine typische *H.-R.*-γ-Phase vorliegt, die mit der klassischen Cu_5Zn_8-Phase im Diagramm übereinstimmt. Dagegen zeigt die Cu—In-γ-Phase wohl ein γ-ähnliches, aber doch merklich verschiedenes Diagramm* (Abb. 5).

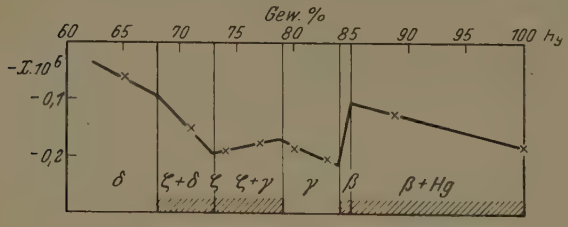


Abb. 6. Suszeptibilitätsverlauf im System Pd—Hg.

In unserer ersten Arbeit wurde bereits festgestellt, daß kompliziert aufgebaute Strukturen bei Legierungen vielfach anomalen Diamagnetismus zeigen.

* Die γ-Phase des Systems Cu—In scheint strukturell vielmehr der ζ-Phase im System Cu—Al verwandt zu sein.

5. *Palladium—Quecksilber.*

Der Aufbau dieses Systems, soweit er die obige Fragestellung berührt, wurde von uns bereits ermittelt[10]. Die magnetischen Messungen stehen mit diesen Phasenverhältnissen in Einklang (siehe Abb. 6).

Eine typische γ-Phase wurde nicht festgestellt, jedoch eine γ-ähnliche Kristallart, die mit einem Mindestwert von rund $-0{,}2.10^{-6}$ gerade an der Grenze des anomalen Diamagnetismus liegt. Der Mindestwert liegt auch hier wieder auf der Seite des Metametalls.

Zusammenfassung.

Es werden magnetische Messungen an *Hume-Rothery*-γ-Phasen der Systeme: Cu—Al, Cu—In, Ag—Hg, Ag—In und Pd—Hg mitgeteilt. In Übereinstimmung mit bereits beobachteten Gesetzmäßigkeiten ergibt sich, daß alle γ-Phasen und die meisten γ-ähnlichen Verbindungen anomal diamagnetisch sind; ferner, daß der Mindestwert der magnetischen Suszeptibilität stets auf der Seite des Metametalls liegt.

[10] *H. Bittner* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **83**, 287 (1952).

Über eine Mischkristallreihe zwischen zwei ternären Vertretern des C1-Typs.

Von

L. Castelliz.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 1. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

In einer früheren Arbeit[1] wurde die Existenz einer *ferromagnetischen* Flußspatphase im System Ni-Mn-Sb bei der Zusammensetzung NiMnSb nachgewiesen. Dabei wurde auch erwähnt, daß die im System Cu-Mn-Sb aufgefundene[2], zu NiMnSb isotype Phase CuMnSb nicht ferromagnetisch ist. Im nachfolgenden wird das Ergebnis röntgenographischer und magnetischer Untersuchungen des Überganges von NiMnSb zu CuMnSb mitgeteilt.

Die Herstellung der Legierungen, die Messung von *Curie*-Temperatur und Sättigungsmagnetisierung erfolgte in derselben Weise, wie sie früher[1] beschrieben worden ist. Ausgehend von der Zusammensetzung NiMnSb wurde — bei festgehaltener Mn- und Sb-Konzentration — in steigendem Maße Nickel durch Kupfer ersetzt.

NiMnSb und CuMnSb sind in allen Verhältnissen mischbar. Abb. 1 zeigt *Debye*-Diagramme einiger Glieder der Mischkristallreihe. Die Einphasigkeit aller Aufnahmen ist deutlich erkennbar. Sie ist ein Beweis dafür, daß Ni und Cu im Mischkristall gleichwertige Gitterplätze besetzen. Daraus folgt aber auch die gleiche Besetzung in den reinen Kristallen NiMnSb und CuMnSb, die schon aus Analogiegründen sehr wahrscheinlich ist, aber aus der Berechnung der Röntgenintensitäten nicht eindeutig hervorgeht.

[1] *L. Castelliz*, Mh. Chem. **82**, 1059 (1951).

[2] Die gleiche Phase wurde auch beschrieben von *H. Nowotny* und *B. Glatzl*, Mh. Chem. **83**, 237 (1952).

Tabelle 1 bringt die Meßwerte der untersuchten Legierungen. Darin bedeutet Spalte 1 das Verhältnis: Cu-Atome zu (Cu + Ni)-Atomen, Spalte 3 die pyknometrische Dichte, die letzte Spalte die aus J_0 berechnete Zahl der *Bohr*schen Magnetonen u_0 pro Mn-Atom.

Bezüglich der *Curie*-Temperatur muß an dieser Stelle berichtigt werden, daß die *Curie*-Temperatur der in der vorigen Arbeit[1] mit H_{22} bezeichneten Legierung NiMnSb, die identisch ist mit dem ersten Glied der obigen Tabelle, 480° C und nicht, wie in der erwähnten Arbeit irrtümlich angegeben wurde, 450° C beträgt.

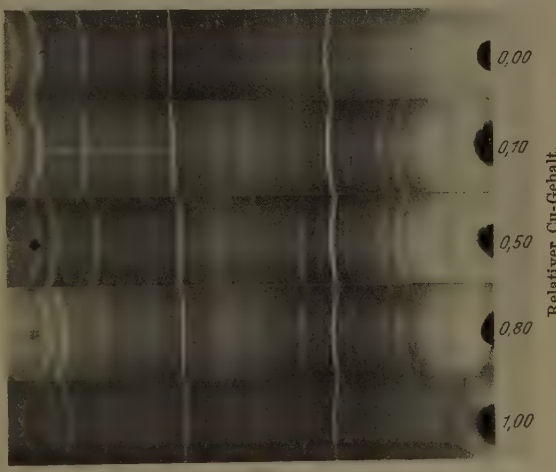


Abb. 1. *Debye*-Diagramme aus der Mischkristallreihe NiMnSb—CuMnSb. Fek-Strahlung.

Die Änderungen der Dichtewerte, der Gitterkonstanten und *Curie*-Temperaturen verlaufen monoton mit wachsendem Cu-Gehalt[3]. Die Zunahme der Gitterkonstanten beim Ersatz des Ni- durch das größere Cu-Atom ist verständlich. Die Volumszunahme aber kompensiert nicht

Tabelle 1. Cu-Gehalt und Meßwerte der NiMnSb—CuMnSb-Mischkristalle.

Relativer Cu-Gehalt	a Å	ϱ	ϑ °C	$\frac{J_\vartheta}{J_{20°C}}$	J_ϑ Gauß	N_{Mn} μ_0
0,00	$5{,}90_3$	$7{,}5_6$	480	1,04	685	3,8
0,10	$5{,}91_4$	$7{,}4_0$	470	1,06	678	3,9
0,20	$5{,}91_9$	$7{,}3_2$	450	1,07	747	4,3
0,33	$5{,}94_9$	$7{,}2_8$	440	1,08	724	4,2
0,50	$5{,}99_1$	$7{,}1_7$	340	1,19	696	4,2
0,67	$6{,}01_2$	$7{,}0_2$	260	1,40	671	4,1
0,80	$6{,}03_1$	$6{,}9_2$	120	3,0	655	4,1
0,84	$6{,}03_9$	$6{,}8_7$	80	4,2	556	3,5
0,88	$6{,}05_5$	$6{,}8_2$	40	12,5	338	2,1
1,00	$6{,}07_1$	$6{,}7_5$	~—180	—	—	—

[3] Die Legierung CuMnSb zeigt erst bei der Temperatur der flüssigen Luft eine meßbare Magnetisierung, ihre Umwandlungstemperatur konnte deshalb nicht genau bestimmt werden.

ganz die starke Abnahme der pyknometrischen Dichte und Zunahme des Molekulargewichtes, so daß die Zahl der Atome pro Elementarzelle fast monoton absinkt von 12 für NiMnSb auf 11,3 für CuMnSb. Mit dem Cu-Einbau wächst also die Anzahl der Leerstellen im Gitter.

Mit der Zunahme der Gitterabstände bei wachsender Cu-Konzentration ist eine Abnahme der *Curie*-Temperaturen verknüpft. Es konnte früher[1] gezeigt werden, wie im Cl-Gitter des NiMnSb mit wachsender Ni-Konzentration die Gitterabstände zu- und die *Curie*-Temperaturen abnehmen. Bei festgehaltenem Mn- und Sb-Gehalt war der Funktionsverlauf $\Theta = \Theta(a)$ annähernd geradlinig. Wie Abb. 2 zeigt, fällt diese Kurve für den NiMnSb—CuMnSb-Mischkristall steiler als geradlinig ab. Allerdings ist zu beachten, daß die Krümmung erst bei höheren a-Werten merklich wird, innerhalb des Gitterkonstantenbereiches, aus dem beim NiMnSb-Kristall Messungen vorliegen, also innerhalb des Bereiches von $5{,}903 \leqq a \leqq 6{,}006$ Å kann die $\Theta(a)$-Kurve des Mischkristalls ebenfalls noch ganz gut durch eine Gerade angenähert werden.

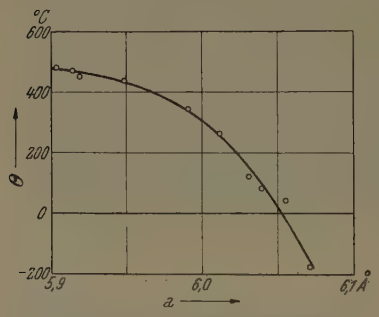


Abb. 2. Verlauf der *Curie*-Temperatur als Funktion der Gitterkonstante in der Mischkristallreihe NiMnSb–CuMnSb.

Die Sättigungsmagnetisierung ändert sich nicht monoton mit dem Cu-Gehalt. Bezüglich der Extrapolation auf absolute Sättigung muß folgendes bemerkt werden: Bei allen Konzentrationen verlaufen die Kurven $J = J\ (H)$ bei den höchsten gemessenen Feldstärkenwerten schon sehr flach, die Extrapolation auf $H = \infty$ ergibt nur einen Zuwachs von höchstens 2%. Bei den Legierungen mit hohem *Curie*-Punkt erfolgt der Durchgang der Kurven $J = J(T)$ durch den Wert bei Zimmertemperatur ebenfalls sehr flach und ihr Anstieg bis zur Temperatur der flüssigen Luft beträgt nur einige Prozent. Die Extrapolation auf $T = 0$ kann deshalb ziemlich genau durchgeführt werden. Mit abnehmender *Curie*-Temperatur aber gehen die Kurven steiler durch die Tieftemperaturwerte hindurch und die Extrapolation wird ungenauer. Aus diesem Grunde können die in der Tabelle 1 angegebenen Werte für J_0 und die daraus berechneten N_{Mn}-Werte der drei letzten Legierungen auch bis zu 10% höher liegen. Doch steht eindeutig fest, daß auf der Cu-Seite des Mischkristalls die Sättigung mit dem Ni-Gehalt stark abnimmt und die kleinen Magnetisierungswerte der Cu-reichen Legierungen bei Zimmertemperatur also nicht nur durch das Absinken der *Curie*-Temperatur, sondern auch durch das der Sättigungsmagnetisierung bedingt sind.

Ebenso steht fest, daß beim Ersatz von Nickel durch Kupfer die

Sättigung zunächst etwas ansteigt und daß der Wert für den reinen NiMnSb-Kristall erst wieder erreicht wird bei höherem (ungefähr 0,80 relativem) Cu-Gehalt, bevor die Magnetisierung absinkt zu den tiefen Werten für hohe Cu-Gehalte.

Aus dem Verhalten der Ni-armen Legierungen könnte geschlossen werden, daß die Magnetisierung der Ni-freien Legierung CuMnSb im Temperaturbereich zwischen 90° K und 0° K ebenfalls stark ansteigt, daß aso die absolute Sättigung ein Vielfaches des bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessenen Wertes beträgt. Die merkwürdige Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung einer etwas Cu-ärmeren Legierung von der ungefähren Zusammensetzung $Cu_{0,8}MnSb$ spricht aber gegen diese Vermutung. Diese Legierung, deren *Debye*-Diagramm bis auf eine einzige sehr schwache Linie noch die reine C1-Phase mit $a = 6{,}05_7$ aufweist, zeigt einen im Intervall von — 183° C bis + 280° C fast temperaturunabhängigen $\left(\frac{J_0}{J_{280°C}} = 1{,}4\right)$ schwachen Magnetismus, der bei 300° C verschwindet. Der Wert der Magnetisierung bei Zimmertemperatur ist doppelt so groß wie der des Ni-ärmsten Mischkristalls mit 0,88 relativem Cu-Gehalt, die absolute Sättigung hingegen erreicht nur $^1/_6$ des Betrages für diese Legierung. Danach dürften also in der Ni-freien Legierung doch andere Verhältnisse vorliegen als bei den Mischkristallen mit geringem Ni-Gehalt.

Bei den beiden Cu-reicheren Legierungen der angenäherten Zusammensetzung $Cu_{1,5}MnSb$ und Cu_2MnSb erreicht die Magnetisierung ebenfalls erst bei der Temperatur der flüssigen Luft meßbare Werte. Die Gitterkonstanten der beiden Legierungen sind gleich und unterscheiden sich nur unwesentlich von der der Zusammensetzung CuMnSb. Ihre Röntgenogramme zeigen bereits einige Linien einer fremden Phase. Im Gegensatz zum System Ni—Mn—Sb scheint sich also hier das Homogenitätsgebiet der geordneten kubischen Phase nach der Cu-Seite nicht wesentlich über die stöchiometrische Zusammensetzung 1 : 1 : 1 hinaus zu erstrecken.

Zusammenfassung.

Zwischen den beiden C1-Phasen NiMnSb und CuMnSb besteht vollständige Mischbarkeit. Innerhalb der Mischkristallreihe nimmt mit wachsendem Cu-Gehalt die Gitterkonstante zu, die *Curie*-Temperatur ab. Die Sättigungsmagnetisierung erreicht bei kleinen Cu-Gehalten etwas höhere Werte als beim reinen NiMnSb-Kristall, bei hohen Cu-Gehalten sinkt sie stark ab. Die Magnetisierung des reinen CuMnSb wird erst bei der Temperatur der flüssigen Luft meßbar.

Über Metall-Dialkyl-Phosphate.

Von

E. Hayek und **E. Rhomberg.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 14. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Im Anschluß an die erfolgreiche Darstellung der wasserfreien Sulfate von Metallen höherer Wertigkeitsstufe[1] schien es von Interesse, auch die Darstellungsmöglichkeit von Phosphaten solcher Metalle zu untersuchen. Infolge stärkerer Neigung zur Hydrolyse sind diese noch schwerer erhältlich als die entsprechenden Sulfate. Als einziges neutrales Phosphat eines 4wertigen Metalles ist bisher das $U_3(PO_4)_4$ beschrieben worden, während von höherwertigen Metallen auch keine Oxyphosphate bekannt sind.

Wir haben zunächst analog zur Darstellung der Sulfate die Methode der Umsetzung von Metallchloriden mit P_2O_5 in Lösung angewandt. Sie führte mangels eines guten Lösungsmittels für das Phosphorpentoxyd, wie unten näher beschrieben wird, nicht zu den gewünschten Verbindungen.

Als weiterer möglicher Weg erschien die Umsetzung von Metallhalogeniden mit Alkylphosphaten, da in analoger Weise von *Boulin* und *Simon*[2] das wasserfreie Zinn-4-sulfat erhalten worden ist, neben $SnCl_2$ $(CH_3SO_4)_2$ durch thermische Zersetzung dieses Zwischenproduktes. Bei unseren Versuchen erfolgte nicht die Bildung des neutralen Phosphates nach $3\ SnCl_4 + 4\ R_2SO_4 = Sn_3(PO_4)_4 + 12\ RCl$, sondern die Reaktion blieb bei den Zwischenprodukten $SnCl_2(R_2PO_4)_2$ vollkommen stehen, welche sich bei 270 bis 290° unter Verkohlung zersetzen. In gleicher Weise mit FeIII- und CuII-salzen durchgeführte Umsetzungen führten zu den halogenfreien Metall-Alkyl-Phosphaten $Fe[(CH_3)_2PO_4]_2$ und $Cu\ [(CH_3)_2PO_4]_2$.

---

[1] *E. Hayek* und *A. Engelbrecht*, Mh. Chem. **80**, 640 (1949); *E. Hayek* und *K. Hinterauer*, Mh. Chem. **82**, 205 (1951).

[2] *Ch. Boulin* und *L. J. Simon*, C. R. Acad. Sci. Paris **169**, 619 (1919).

Mit diesen Ergebnissen stimmt gut überein, daß vor längerer Zeit *Rabcewicz*[3], bei Umsetzung von Magnesiummethylat und Trimethylphosphat ebenfalls die Reaktion nur bis zum Dimethylphosphat $Mg\ [(CH_3)_2PO_4]_2$ führen konnte. Weitere Dimethylphosphate haben *Morgan* und *James*[4] von den Seltenen Erden durch Lösen der Oxyde in der freien Dimethylphosphorsäure erhalten. Diese entsprechen, soweit sie wasserfrei sind, dem obengenannten Eisensalz, fielen aber aus wäßr. Lösung z. T. auch mit Kristallwasser an.

Experimenteller Teil.

1. *Umsetzung von Metallchloriden mit P_2O_5.*

Die Löslichkeit von P_2O_5 in den für entsprechende Umsetzungen in Frage kommenden Lösungsmitteln SO_2Cl_2, $SOCl_2$, $POCl_3$, CCl_4 ist auch bei deren Siedepunkten praktisch gleich Null. In der Größenordnung von einigen Prozenten löst nur Chloroform. Als Beispiel sei die Umsetzung von WCl_6 mit P_2O_5 in Chloroform beschrieben. Sie wurde so durchgeführt, daß eine Lösung von WCl_6 in Chloroform am Rückfluß kochte und das letztere durch einen Soxhletaufsatz mit P_2O_5 zurückfloß. Die zuerst rotbraune WCl_6-Lösung war nach 5 Tagen orange geworden unter Bildung eines gelbgrünen Niederschlages. Dessen Analyse ergab einen erheblichen Chlorgehalt, welcher auch durch Extraktion mit $CHCl_3$ — wobei der Phosphatgehalt ständig abnahm — nicht ganz entfernt werden konnte, obwohl die Wolframoxychloride in Chloroform löslich sind. Es handelte sich wohl um Gemische der Oxyde mit teilweise gebundenem Chlor, aus welchen eine einheitliche Substanz nicht isoliert werden konnte. Die Reaktion zwischen WCl_6 und P_2O_5 endet also im wesentlichen bei WO_3 und $POCl_3$ und nicht definierten Chlorid-Phosphaten.

2. *Umsetzung von $SnCl_4$ mit Alkylphosphaten.*

Durch Umsetzung von Trimethyl- oder Triäthylphosphat mit Zinntetrachlorid, gleichgültig, in welchem Mengenverhältnis (Kochen mit Rückflußkühlung), bildet sich eine viskose Lösung, aus welcher durch Vakuumdestillation das überschüssige Chlorid bzw. Phosphat entfernt werden kann und stets das ZinnIV-dichlordialkylphosphat zurückbleibt. Die entstehenden glasigen Massen, welche pulverisiert weiß werden, müssen entsprechend der Entstehungsweise aus den verschiedensten Ausgangsverhältnissen bei gleichem Endprodukt als einheitliche Substanzen angesehen werden. Sie sind in Wasser unlöslich. Das $SnCl_2[(C_2H_5)_2PO_4]_2$ zersetzt sich bei 270° unter Verkohlung, das entsprechende Methylsalz bei 290°.

Analyse:

	$SnCl_2[(C_2H_5)_2PO_4]_2$		$SnCl_2[(CH_3)_2PO_4]_2$	
	Ber.	Gef.	Gef.	Ber.
n	23,9	23,4	26,9	26,6
O_4	38,4	37,9	43,2	43,4
l	14,2	14,2	16,1	15,7

[3] *J. Rabcewicz-Lubowsky*, J. prakt. Chem. **86**, 319 (1912).
[4] *J. C. Morgan* und *C. James*, J. Amer. chem. Soc. **36**, 10 (1914).

3. *Umsetzung von $FeCl_3$ mit Trimethylphosphat.*

Die Umsetzung $FeCl_3 + 3\,(CH_3)_3PO_4 = Fe[(CH_3)_2PO_4]_3 + 3\,CH_3Cl$ findet in der rotbraunen Lösung von wasserfreiem $FeCl_3$ im Trimethylphosphat bei 170° innerhalb mehrerer Stdn. statt. Es fällt ein weißes Pulver aus, das überschüssige Phosphat wird durch Vakuumdestillation bei 140° entfernt. Das Salz ist in Wasser unlöslich, durch Säuren zersetzbar.

Analyse:

	$Fe[(CH_3)_2PO_4]_3$		
	Ber.	Gef.	
Fe	12,9	13,1	13,0
PO_4	66,1	66,2	66,1

4. *Umsetzung von $CuCl_2$ mit Trimethylphosphat.*

$CuCl_2$ löst sich mit brauner Farbe in Trimethylphosphat. Die Umsetzung ist beim Kochen unter Rückflußkühlung erst nach 4 Tagen beendet. Es bildet sich ein blaßgrünes Pulver, von dem das überschüssige Trimethylphosphat i. Vak. bei 210° entfernt wird. Bei etwa 250° tritt Verkohlung ein. Das Salz ist in Wasser unlöslich, in starken Säuren löslich.

Analyse:

	$Cu[(CH_3)_2PO_4]_2$	
	Ber.	Gef.
Cu	20,2	20,8
PO_4	60,6	60,7

Zusammenfassung.

Beim Versuch, wasserfreie Phosphate herzustellen, welche aus P_2O_5 und Metallchloriden nicht erhalten werden können, wurden durch Umsetzung der Chloride mit Alkylphosphaten ZinnIV-dichlordialkylphosphate, FeIII-dimethylphosphat und CuII-dimethylphosphat gewonnen.

Über den Tropin-benzilsäureester.

Von

O. Hromatka, C. Csoklich und I. Hofbauer.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Eingelangt am 21. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Trotz einer sehr großen Zahl von Untersuchungen zur Synthese pasmolytisch wirksamer Verbindungen hat die Herstellung zentral ach Art des Atropins wirkender Spasmolytika noch immer nicht an nteresse verloren. Der eine von uns *(O. H.)* hatte vor längerer Zeit n der Alkaloidforschungsabteilung der Chem. Fabrik *E. Merck*, Darmtadt, auf Veranlassung von *O. Wolfes* den ψ-Tropin-benzilsäureester ergestellt[1], dessen Hydrochlorid sich durch besonders günstige spasnolytische Eigenschaften auszeichnete[2]. Der Benzilsäureester des Tropins urde zwar bereits kurz in der Literatur erwähnt[3], aber außer der Angabe, aß die Base aus Äther und Benzol in Prismen kristallisiert und beim rhitzen viel Tropin mit Benzilsäure oder deren Methylester und wasserntziehenden Mitteln erhalten worden sei, wurden keine experimentellen rgebnisse veröffentlicht.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden ausgeführt, um die unzueichenden Angaben der französischen Autoren zu ergänzen und einen ationellen Weg zur Herstellung dieser Verbindung, die zu den wirksamsten pasmolytika vom Atropintyp überhaupt gehört[4], in größerer Menge u finden.

Das als Ausgangsmaterial benötigte Tropin wird zumeist durch erseifung von Atropin oder Hyoscyamin gewonnen. Auch die synthetische erstellung über Tropinon ist möglich. Die Reduktion von Tropinon

---

[1] D. R. P. Nr. 655404, Kl. 12p vom 14. I. 1938.

[2] *F. Th. v. Brücke* und *H. Jesserer*, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. athol. Pharmakol. **190**, 515 (1938).

[3] *A. Petit* und *M. Polonovsky*, Bull. Soc. chim. France (3) **9**, 1015 (1893).

[4] Die Ergebnisse pharmakologischer und klinischer Untersuchungen erden von anderer Seite demnächst veröffentlicht werden.

zu Tropin bereitete lange Zeit große Schwierigkeiten, da gleichzeitig ψ-Tropin und Tropan gebildet wurden und die Isolierung mühsam war. Doch wird die Abtrennung des ψ-Tropins leicht, wenn man das in n-Butanol schwerlösliche Hydrochlorid vom Schmp. 282° (Zers.) zu diesem Zwecke verwendet. Nach einem Patent von *Merck* & Co., Rahway[5], entsteht bei der katalytischen Hydrierung von Tropinon in Alkohol mit *Raney*-Nickel ausschließlich Tropin. Es sei bemerkt, daß auch bei der Hydrierung des Tropinons in wäßriger Lösung mit *Raney*-Nickel oder Nickel auf Bimsstein und Kieselgur ausschließlich Tropin in fast quantitativer Ausbeute entsteht, während in mineralsaurer Lösung und Platinoxyd oder Platinkohle als Katalysator überwiegend ψ-Tropin gewonnen wird. Trotzdem dürfte die Synthese des Tropins auch heute noch nicht mit der Gewinnung aus Pflanzen konkurrieren können.

Die Herstellung aus der Droge (Atropa Belladonna) vereinfachten wir insoweit, als wir auf eine Isolierung von Atropin, auch in technischer Reinheit, überhaupt verzichteten. Ein durch Extraktion von Radix und Folia Belladonnae mit Alkohol hergestellter Spissumextrakt[6] wurde mit 5%iger Salzsäure behandelt. Während die Verseifung des Hyoscyamins zum Tropin natürlich auch bei der folgenden Behandlung mit Lauge eintreten würde, ist der Vorteil des Erhitzens mit Salzsäure, daß ein großer Teil von später unangenehmen Ballaststoffen als fast koksartige Fällung leicht abgetrennt werden kann.

Das Filtrat dieser Stoffe wird alkalisiert und mit Wasserdampf destilliert. Als Aminoalkohol geht das Tropin zwar nicht sehr schnell über; trotzdem ist diese Methode einfacher und gibt ein reineres Rohprodukt als die Extraktion mit Lösungsmitteln. Nach dem Eindampfen des salzsauer gemachten Destillats wird der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, stark alkalisch gemacht und das jetzt kleine Flüssigkeitsvolumen im Extraktor mit Äther extrahiert. Da für das günstigste Verfahren zur Bildung des Tropinbenzilsäureesters *wasserfreies* Tropin nötig ist, ist auf die Trocknung besonderer Wert zu legen.

Wenn auch Hyoscyamin das Hauptalkaloid der Atropa Belladonna ist, so ist es doch bemerkenswert, daß das auf diese einfache Weise erhaltene Tropin fast keine Nebenbasen enthält. Die Ausbeute liegt immer etwas höher, als sich durch Umrechnung aus der nach dem D. A. B. 6, Erg.-Bd., S. 129, analytisch bestimmten Hyoscyaminmenge ergibt. Allerdings hatte die für unseren im experimentellen Teil beschriebenen Großversuch verwendete, in Oberösterreich gesammelte Atropa Bella-

---

[5] *Jacob van de Kamp* und *Meyer Sletzinger*, U. S. P. 2366760 vom 9. I. 1945 [Chem. Abstr. **39**, 2080 (1945)].

[6] Wir danken der Arzneimittelfabrik Dr. *Kutiak* u. Co., Wien, für die Herstellung größerer Extraktmengen und die sonstige freundliche Unterstützung dieser Arbeit auch an dieser Stelle bestens.

donna einen weit unter den Literaturangaben liegenden Alkaloidgehalt. Aus 11,8 kg Folia Belladonnae und 9,8 kg Radix Belladonnae, die zusammen aufgearbeitet worden waren, konnten 16,3 g Tropin gewonnen werden.

Für die Herstellung des Tropinbenzilsäureesters bewährte sich eine Arbeitsweise, die man aus den knappen Angaben von *Petit* und *Polonovsky* entnehmen konnte, ebenso wenig, wie die Umesterung von Benzilsäuremethylester mit Tropin ohne Katalysator. Auch das für die Herstellung des ψ-Tropin-benzilsäureesters nach dem D. R. P. Nr. 655404 günstigste Verfahren, nämlich die Umsetzung von ψ-Tropin · HCl mit Diphenylchloressigsäurechlorid und Austausch des Cl gegen OH bewährte sich bei der epimeren Verbindung nicht. Die Veresterung tritt erst bei 160°, also bei einer 20° höheren Temperatur ein, wobei schon Nebenreaktionen unter Bildung dunkler Harze stattfinden. Außerdem ist die Verwandlung des zuerst entstandenen Diphenylchloressigesters in den Benzilsäureester, der bei der Verbindung des ψ-Tropins schon beim Fällen der Base bei Zimmertemperatur vollständig eintritt, bei der entsprechenden Tropinverbindung sehr schwierig zu erreichen. Durch fraktionierte Kristallisation des Reaktionsproduktes kann man verlustreich die Hydrochloride von Tropin-benzilsäureester und Tropin-diphenylchloressigester isolieren. Dieser auffallende Unterschied läßt sich auch durch Modellbetrachtungen, der die neuen Erkenntnisse von *Fodor*[7] über die Struktur von Tropin (trans-Form) und ψ-Tropin (cis-Form) zugrunde liegen, nicht zwanglos deuten.

Der günstigste Weg zur Herstellung des Tropinbenzilsäureesters ist die Umesterung des Benzilsäureäthylesters mit Tropin unter Verwendung von Natrium, die in ähnlichen Reaktionen auch von *Northey* und *Hultquist*[8] verwendet worden war.

Experimenteller Teil.

Tropin.

1680 g Extrakt, der durch Alkoholextraktion von 11,8 kg Blättern und 9,8 kg Wurzeln von Atropa Belladonna hergestellt worden war, wurden mit 5040 ml 5%iger Salzsäure 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend der noch im Extrakt enthaltene Alkohol am absteigenden Kühler abdestilliert. Schwarze, feste Harze wurden abgesaugt und mehrmals mit 5%iger Salzsäure ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden auf 3000 ml eingedampft, mit techn. Ätzkali sehr stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit 2 n HCl neutralisiert (Methylrot) und die Beendigung der Destillation aus dem Säureverbrauch erkannt. Das farblose Destillat wurde nach Zufügen eines kleinen Salzsäureüberschusses

[7] *G. Fodor*, Nature **169**, 462 (1952).

[8] *E. H. Northey* und *M. E. Hultquist* (to Amer. Cyanamid Co.), U. S. P. 2475852 (1949) [Chem. Abstr. **43**, 9086b (1949)].

eingedampft, der Rückstand in 250 ml Wasser gelöst, mit Ätzkali gesättigt und in einem Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Ätzkali in Plätzchenform gut getrocknet, eingedampft und der Rückstand bei 10 Torr im Säbelkolben destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 113 bis 117° über und kristallisierte in der Vorlage.

1,43 g dieser Verbindung brauchen 9,99 ccm n-HCl, so daß die Base 98,5% Tropin enthält. Die Ausbeute betrug 16,54 g mit 16,3 g Tropin oder 1,01% der Extraktmenge.

In einer Doppelbestimmung wurde nach D. A. B. 6, Erg.-Bd., S. 129, der Hyoscyamingehalt bestimmt. Aus diesem errechnet sich ein Tropingehalt des Extrakts von 0,988 bzw. 0,943%, was mit der präparativen Ausbeute gut übereinstimmt.

Tropin-2,4-dinitrophenolat. Tropin wurde in Ätherlösung mit 2,4-Dinitrophenol versetzt, die gelben Kristalle aus wenig absol. Alkohol umkristallisiert (Eiskühlung) und mit Äther gewaschen. Schmp. 176,5 bis 177°.

Tropin-p-nitrophenolat. Tropin wurde in Ätherlösung mit p-Nitrophenol versetzt. Die anfangs ölige Fällung kristallisierte und wurde aus einer Mischung von Aceton-Äther umkristallisiert (Eiskühlung). Schmp. 111°.

Beide Salze sind, da sie ohne Zersetzung schmelzen, zur Charakterisierung des Tropins gut geeignet.

Tropin-benzilsäureester.

(Weg 1): In einem Langhalskolben wurden 54,8 g Benzilsäureäthylester (0,214 Mol.) unter möglichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit 15,1 g Tropin (0,107 Mol.) und 0,3 g Natriumspänen versetzt, auf 12 Torr evakuiert und in einem Ölbad (125 bis 130°) erhitzt. Durch Verdampfen des gebildeten Äthanols schäumte die Schmelze anfangs heftig. Die Erhitzung wurde 30 Stdn. bis zur Beendigung jeder Gasblasenbildung fortgesetzt. Die heiße Schmelze wurde in verd. Salzsäure gegossen und durch Rühren gelöst. Durch Ausschütteln mit Äther wurden nichtbasische Verbindungen (Benzilsäureäthylester usw.) entfernt. Durch Zugabe von Ammoniak zur wäßr. Lösung wurde kristallisierter Tropin-benzilsäureester gefällt. Nach einigem Stehen im Eisschrank wurden die Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dieses Rohprodukt wurde zur Entfernung von Verunreinigungen mit wenig Äther ausgekocht und aus Benzol unter Zugabe von etwas Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute 26,6 g (69,7% d. Th.). Schmp. 152 bis 153°. Zur Analyse wurde über P_2O_5 bei 12 Torr getrocknet:

$C_{22}H_{25}O_3N$ (321,43). Ber. C 75,18, H 7,17, N 3,99.
Gef. C 75,25, H 7,21, N 4,05.

Tropin-benzilsäureesterhydrochlorid. 26,6 g Tropinbenzilsäureester wurden mit 270 ml absol. Äthanol versetzt und unter gelinder Erwärmung mit absol. alkohol. Salzsäure angesäuert. Aus der filtrierten Lösung kristallisierte im Eisschrank die Hauptmenge des Hydrochlorids aus. Durch Zusatz von Äther zu den Mutterlaugen oder durch Einengen wurden zweite und dritte Kristalle gewonnen. Ausbeute 25,44 g (86,9% d. Th.). Schmp. 239 bis 240° (Zers.).

(Weg 2): 4,2 g Tropin und 9,0 g Benzilsäuremethylester wurden im Langhalskolben bei einer Ölbadtemp. von 120 bis 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in verd. Salzsäure und Äther gelöst und die salzsaure Lösung mehrmals ausgeäthert. Mit Ammoniak wurden 0,25 g Basen gefällt; auf dieses noch nicht umkristallisierte Rohprodukt bezogen, betrug die Ausbeute nur 2,4% d. Th. Die Umesterung ohne Katalysator ist also ungeeignet.

(Weg 3): 8,9 g Tropin · HCl wurden mit 16,0 g Diphenylchloressigsäurechlorid unter Rühren erhitzt. Bei 140° war die Hauptmenge des Hydrochlorids noch nicht gelöst, die Entwicklung von HCl begann erst bei 160° und wurde in 1 Std. bei 170° beendet. Die dunkelbraune heiße Schmelze wurde in dünnem Strahl in Wasser gegossen und unter Zusatz von Äther gelöst. Nach mehrmaligem Ausäthern der salzsauren Lösung wurde diese mit Ammoniak versetzt und die ölige Basenfällung ausgeäthert. Der Ätherrückstand kristallisierte nicht und enthielt Chlor. Anders als beim Pseudo-tropin-benzilsäureester war also der Austausch von Cl gegen OH nicht oder nur teilweise erfolgt. Auch das Erwärmen der in verd. Essigsäure gelösten Base mit Silberacetat auf 70° bewirkte den Austausch nur zum Teil. Heftigere Bedingungen mußten unterbleiben, um eine Verseifung des Esters zu vermeiden.

Daher wurde die noch immer chlorhaltige Base in absol. Alkohol gelöst, mit alkohol. Salzsäure angesäuert und mit Äther fraktioniert gefällt. Die 1. Fraktion wurde in die Base verwandelt, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 152° schmolz. Der Mischschmp. mit Tropin-benzilsäureester gab zwar keine Depression. Aber auch ψ-Tropin-benzilsäureester, von dem ein Vergleichsmuster nicht verfügbar war, schmilzt ähnlich bei 156°.

Da eine Umlagerung von Tropin in ψ-Tropin unter den sehr heftigen Bedingungen der Veresterung nicht ganz unmöglich erschien, wurde die Unversehrtheit der Tropinstruktur durch die Verseifung des Benzilsäureesters bewiesen:

0,40 g Ester wurden in 20 ml 50%igem Alkohol gelöst und nach Zugabe von 0,50 g NaOH 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Alkohol wurde im Vak. abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert, mit KOH gesättigt und wieder mehrmals ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde im Kugelrohr (0,5 Torr, 100° Luftbadtemp.) destilliert. Das kristallisierte Destillat zeigte einen Schmp. von 40 bis 50°. Die Substanz wurde als 2,4-Dinitrophenolat des Tropins durch Schmp. und Mischschmp. identifiziert.

Aus den Mutterlaugen des Tropin-benzilsäureester · HCl wurden durch Zusatz von mehr Äther Kristalle gefällt, die nach öfterem raschem Umkristallisieren aus Alkohol und Fällen mit Äther bei 203 bis 205° schmolzen. Die Verbindung war das Hydrochlorid des Tropin-diphenylchloressigsäureesters.

$C_{22}H_{25}O_2NCl_2 \cdot {}^1/_2\, H_2O$ (415,35). Ber. C 63,61, H 6,31, N 3,37, Cl 17,07.
Gef. C 63,70, H 6,21, N 3,20, Cl 16,96.
63,88, 6,24, 3,30, 16,94.

Die zugehörige Base konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *H. Wagner* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation.

VIII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Trimethylentriurethans.

Von

G. Zigeuner und **H. Berger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 21. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Nach *Giva* und *Raccin*[1] kommt der von *C. Bischoff* und *F. Reinfeld*[2] sowie *M. Conrad* und *K. Hock*[3] bei saurer Kondensation von 1 Mol Urethan mit 1 Mol Formaldehyd erhaltenen Verbindung die Struktur eines Trimethylentriurethans I zu. Von dieser Erkenntnis ausgehend nehmen *C. S. Marvel* und Mitarbeiter[4] an, daß sich auch bei saurer Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd solche hydrierte Triazine bilden sollen. *Marvel* und Mitarbeiter[4] versuchen, diese ihre Anschauung durch eine Reihe von Experimenten an Aminosäureamiden zu stützen, ohne jedoch die erwähnten hydrierten Triazine in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten nachzuweisen.

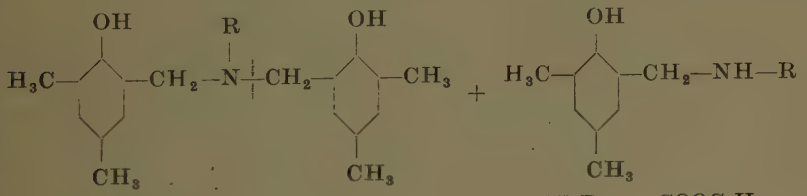
Nach *G. Zigeuner*[5] werden Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate durch 2,4-Dimethylphenol in saurem Medium in Oxybenzylcarbamide gespalten. Aus der Menge und Art der letzterwähnten Verbindungen kann auf die Natur der ursprünglichen Carbamid-Formaldehyd-Kondensate geschlossen werden.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es nun, durch Spaltung des Trimethylentriurethans mit 2,4-Xylenol Aufklärung über das Verhalten von hydrierten Triazinen gegenüber Phenolen zu erhalten, um so die

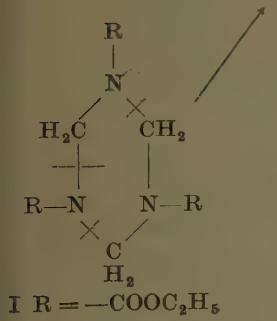
[1] Atti Accad. sci. Trans. **64**, 300 (1929).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 39 (1903).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2206 (1903).
[4] *C. S. Marvel, J. R. Elliott, F. E. Boettner* und *H. Yuska*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1681 (1946).
[5] Kunststoffe **41**, 221 (1951).

hier gewonnenen Erkenntnisse auf die Spaltung der Methylenharnstoffe (in denen nach *Marvel*[4] hydrierte Triazine vorkommen sollen) durch 2,4-Xylenol zu übertragen.

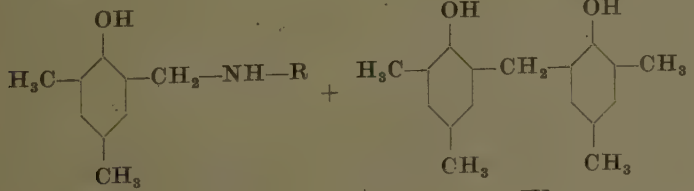
Bei Umsetzung des Trimethylentriurethans I mit 2,4-Dimethylphenol in ameisensaurer Lösung bei 50° konnte nach 2stündiger Reaktionsdauer das Trimethylentriurethan I unverändert zurückerhalten werden. Bei Erhitzen desselben Reaktionsansatzes auf dem Wasserbad wurde nach anschließender Wasserdampfdestillation und Filtrieren des heißen Kolbeninhaltes ein Rückstand erhalten, welcher sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan als 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldiphenylmethan (IV) erwies. Aus dem Filtrat nach dem Diphenylmethan IV kristallisierten nach längerem Stehen Nadeln aus, die als 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylurethan (III) identifiziert wurden. Dieses Ergebnis ließ den Schluß zu, daß sich primär bei Einwirken des Xylenols auf das Trimethylentriurethan I neben dem bereits erwähnten Oxybenzylurethan III das Bisoxybenzylurethan II bilde, welches dann unter dem Einfluß des Xylenols in Oxybenzylurethan III und Diphenylmethan IV gespalten werde. Tatsächlich ließ sich nach 48stündigem



II R = —$COOC_2H_5$ III R = —$COOC_2H_5$



I R = —$COOC_2H_5$

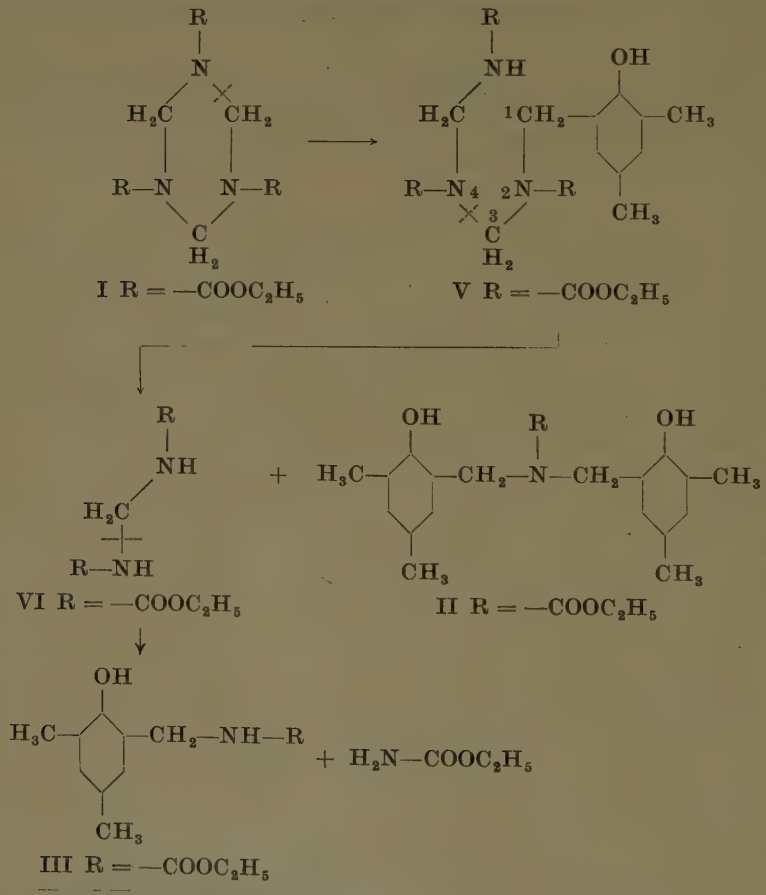


III R = —$COOC_2H_5$ IV

Einwirken von 2,4-Dimethylphenol auf das Trimethylentriurethan I bei 50° Reaktionstemperatur annähernd je 1 Mol Bisoxybenzylurethan II und Oxybenzylurethan III isolieren.

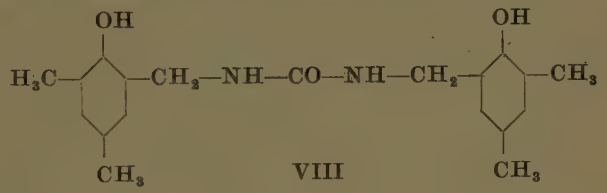
Nach diesem Ergebnis verläuft die Umsetzung des Trimethylentriurethans I mit 2,4-Dimethylphenol folgendermaßen:

Primär wird eine C—N-Bindung des Körpers I durch das Xylenol gekrackt; der eingetretene Xylenolkern bestimmt nun, ähnlich wie bei der Reaktion von Hexamethylentetramin mit Phenolen[6], die weitere Aufspaltung der Zwischenverbindung V, wobei infolge der hier vorhandenen Tendenz zur Bildung von Dimethylenaminen der zweite Xylenolkern die Bindung zwischen dem Kohlenstoff 3 und dem Stickstoff 4 krackt. Der nun abgespaltene Rest VI wird durch weiteres Xylenol in Oxybenzylurethan III und Urethan gespalten.

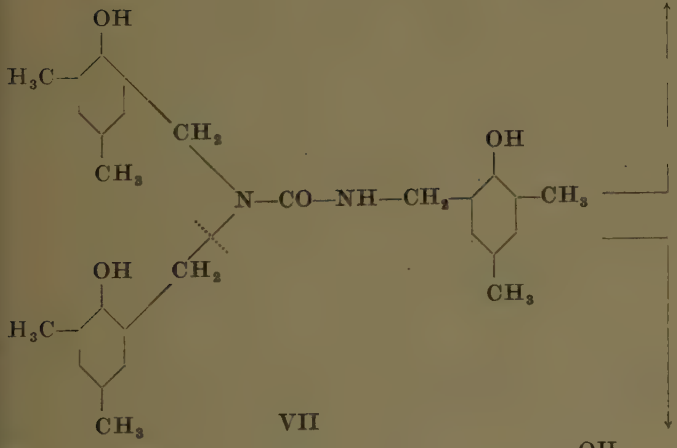


[6] *G. Zigeuner* und *W. Schaden*, Mh. Chem. **81**, 1017 (1950).

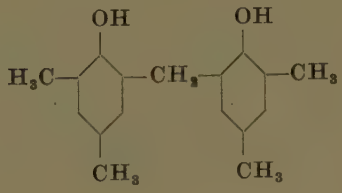
Wie ein weiterer Versuch ergab, wird das Bisoxybenzylurethan II durch Einwirkung von Xylenol auf dem Wasserbad in das Oxybenzylurethan III und Diphenylmethan IV gespalten. Dieses Verhalten erinnert an dasjenige des Trisoxybenzylcarbamides VII gegenüber 2,4-Dimethylphenol; die Verbindung VII wird unter den oben angegebenen Bedingungen glatt in das Bisprodukt VIII und das Diphenylmethan IV gekrackt. Maßgebend für dieses analoge Verhalten der beiden Körper II



VIII



VII

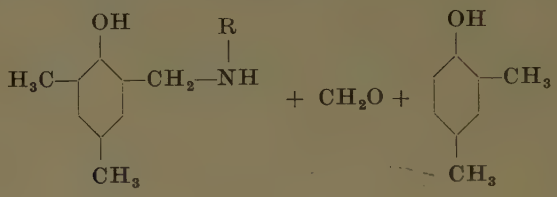


IV

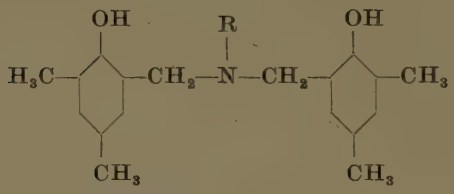
und VII ist die durch die Dioxydibenzylaminstruktur derselben bedingte besondere Reaktivität der Bindungen zwischen den tertiären Stickstoffen und den Methylenkohlenstoffen. Wird nun, wie die oben stehenden Formelschemen zeigen, eine dieser CH_2—N-Brücken durch das Xylenol gekrackt, so zeigen die Restverbindungen III und VIII nicht mehr Dioxydibenzylaminstruktur; vielmehr handelt es sich in diesen Reaktionsprodukten III und VIII um Oxybenzylurethane bzw. Oxybenzylcarbamide, deren CH_2—N-Bindungen sich der Einwirkung des Xylenols

gegenüber als bedeutend stabiler erweisen als die CH_2—N-Bindungen in den Bisoxybisbenzylaminen II und VII.

Die Synthese und somit ein weiterer Beweis für die Struktur des Bisoxybenzylurethans II gelang durch Kondensation des Oxybenzylurethans III mit Formaldehyd und 2,4-Dimethylphenol. Desgleichen führt die Einwirkung von überschüssigem 2,4-Xylenol und Formaldehyd auf Urethan zum Bisoxybenzylurethan II.



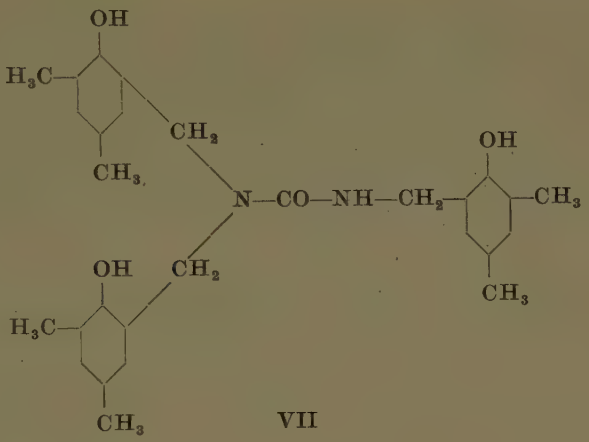
III R = —$COOC_2H_5$



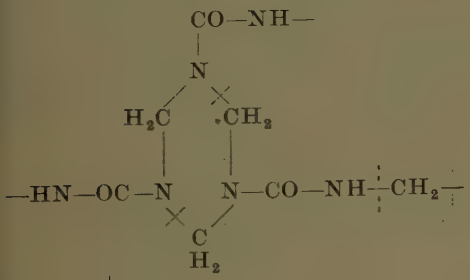
II R = —$COOC_2H_5$

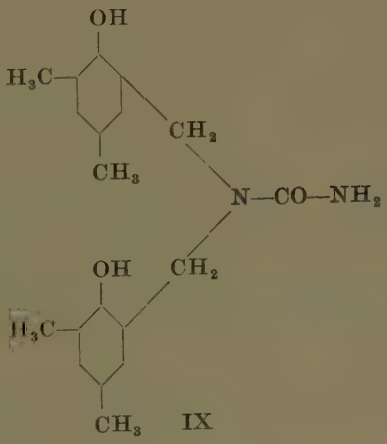
Wie die Umsetzung des Trimethylentriurethans I mit 2,4-Dimethylphenol zeigt, verläuft diese Reaktion bei entsprechend milden Bedingungen unter möglichster Aufrechterhaltung der Dimethylenaminbrücken. Sollten nun tatsächlich Trimethylentricarbamide in Methylenharnstoffe eingebaut sein, so müßte bei analog vorsichtigen Krackbedingungen bei Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf die eben erwähnten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate je Mol Trimethylentricarbamid 1 Mol Oxybenzylcarbamid mit Dioxydibenzylaminstruktur (Trisprodukt VII oder asym. Bisprodukt IX) entstehen.

Bei den bisher von uns durchgeführten Spaltungen von Methylenharnstoffen mit 2,4-Dimethylphenol ist es allerdings nicht gelungen, die Verbindungen VII oder IX nachzuweisen. Hieraus kann geschlossen werden, daß beim Entstehen von Methylenharnstoffen keineswegs mit der Ausbildung von Trimethylentricarbamiden in dem Maße zu rechnen ist, wie es *Marvel* und Mitarbeiter[4] annehmen. Die Frage, ob sich bei saurer Kondensation von Carbamid und Formaldehyd Trimethylentricarbamide in geringen Mengen bilden, soll durch umfassende Untersuchungen geklärt werden.



VII





IX

Experimenteller Teil.

1. Spaltung des Trimethylentriurethans I mit 2,4-Xylenol: N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzylurethan (III) und 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldiphenylmethan (IV).

1 g des Sechsringes I wurde mit 4 g 2,4-Xylenol und 10 ccm Ameisensäure 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt; die klare Lösung wurde

dann in 250 ccm Wasser gegossen, worauf sofort eine dicke milchige Trübung mit Ölabscheidung auftrat. Nach Entfernung des überschüssigen Xylenols durch Wasserdampfdestillation blieb ein öliger Rückstand, von welchem heiß abfiltriert wurde. Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan wurden Kristalle erhalten, die bei 148° schmolzen; der Mischschmp. mit Dioxydiphenylmethan IV gab keine Depression. Aus dem erkalteten Filtrat nach der Wasserdampfdestillation schieden sich Kristalle aus, die nach Umkristallisieren aus Cyclohexan einen Schmp. von 73° zeigten und sich als Monooxybenzylurethan III erwiesen.

2. Spaltung des cyclischen Trimethylentriurethans I mit 2,4-Xylenol bei 50°: N,N-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-urethan (II) und 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylurethan (III).

2 g des Sechsringes I wurden mit 7 g 2,4-Xylenol und 15 ccm Ameisensäure 2 Tage bei 50° stehen gelassen. Nachdem die klare Lösung in 250 ccm Wasser gegossen worden war, wurde das überschüssige Xylenol durch Vakuumwasserdampfdestillation entfernt. Das als Rückstand verbleibende zähe Öl ergab nach Anreiben mit Äthanol Kristalle des Bisoxybenzylurethans II, welche durch Umkristallisieren aus Äthanol in Form von Balken erhalten wurden. Aus Cyclohexan kristallisierte die Substanz II in derben Prismen mit einem Schmp. von 151°.

$C_{21}H_{27}O_4N$. Ber. N 3,93. Gef. N 4,08.

Ber. Molgew. 357. Gef. Molgew. 361.

Im wäßr. Filtrat nach dem Bisoxybenzylurethan II wurde Monooxybenzylurethan III isoliert.

3. Synthese des Bisoxydibenzylurethans II aus Monooxybenzylurethan III, Formaldehyd und 2,4-Xylenol.

1 g Oxybenzylurethan III wurde mit 1 ccm 30%iger Formalinlösung, 2 g 2,4-Xylenol und 20 ccm Ameisensäure versetzt und bei 50° stehen gelassen. Nach 1 Std. trat eine ölige Abscheidung auf, die Einschlüsse von Kristallplatten enthielt. Nach 3 Stdn. war die ganze Abscheidung kristallin; sie wurde nach Filtrieren und Waschen mit Ameisensäure aus Äthanol umkristallisiert. So wurden Stäbchen erhalten, die bei 151° schmolzen. Der Mischschmp. mit Dioxydibenzylurethan II gab keine Depression.

4. Synthese des Dioxydibenzylurethans II aus Urethan, Formaldehyd und 2,4-Xylenol.

10 g Urethan wurden mit 40 ccm 2,4-Xylenol, 15 ccm 40%iger Formalinlösung und 200 ccm Ameisensäure versetzt und bei 50° stehen gelassen. Nach 30 Min. trat bereits Kristallausscheidung ein. Nach 16 Stdn. wurde filtriert und mit Äthanol gewaschen. Die Ausbeute betrug 10 g. Aus Äthanol wurden glitzernde Balken bis Platten erhalten, deren Schmp. 151° betrug. Auch hier ergab der Mischschmp. mit dem aus der Spaltung des Sechsringes I erhaltenen Dioxydibenzylurethan II keine Depression.

Spaltung des Bisoxydibenzylurethans II durch 2,4-Xylenol: 2-Oxy-3,5-methylbenzylurethan (III) und 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan (IV).

1 g Bisoxydibenzylurethan wurde mit 5 g 2,4-Xylenol und 15 ccm Ameisenure 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und die klare Lösung 250 ccm Wasser gegossen. Der nach Wasserdampfdestillation erhaltene ige Rückstand lieferte beim Anreiben mit Cyclohexan Stäbchen mit einem chmp. von 148°. Ausbeute 0,7 g. Mischschmp. mit Dioxydiphenylmethan IV 48°.

Nach Einengen des wäßr. Filtrats auf 30 ccm schied sich Monooxybenzylrethan III aus, welches nach Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 73° hmolz und durch Mischschmp. identifiziert wurde.

Eine neue Synthese von Phenylglycin-N,N′-diphenylamidinen und ihre Cyclisierung zu Derivaten des Isatins.

Von

E. Ziegler, W. Kaufmann und **W. Klementschitz.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 29. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Die von *E. Ziegler* und *W. Klementschitz*[1–3] entdeckten α,α,β-Trichloräthyl-phenyläther reagieren mit Phenolen bekanntlich zu Tetra-(p-oxyphenyl)-äthanen. Desgleichen sind aber auch aromatische Amine mit diesen Stoffen einer Umsetzung zugänglich. Davon soll im folgenden berichtet werden.

Setzt man α,α,β-Trichloräthyl-phenyläther (I) bzw. den entsprechenden o-Kresyläther II mit Anilin bei 50° um, so fällt nach 1stündiger Reaktionsdauer ein Produkt an, das aus Alkohol umkristallisiert, einen unscharfen Schmp. von etwa 168 bis 172° zeigt. Ein wiederholtes Kristallisieren aus diesem Lösungsmittel ändert daran nichts. Dieser Umstand ließ lange nicht klarlegen, um welche Körperklasse es sich in diesem Falle handle. Erst nach Verwendung von Essigester als Reinigungsmittel konnte ein Produkt von konst. Schmp. 189° erhalten und dieses auf Grund der Elementaranalyse schließlich als Phenylglycin-N,N′-diphenylamidin (III) erkannt werden. Diese Verbindung, die erstmalig von *A. Sabanejeff*[4] bei der Einwirkung von alkohol. KOH auf ein Gemisch von Tetrabromäthan und Anilin erhalten wurde und seither als „*Sabanejeff*sche *Base*" bezeichnet wird, ist in ihrer Konstitution von *P. Ruggli* und *J. Marszak*[5] eindeutig festgelegt worden. Diese Autoren

---

[1] Mh. Chem. **81**, 1113 (1950).

[2] *E. Ziegler, W. Kaufmann, W. Klementschitz* und *N. Kreisel*, Mh. Chem. **83**, 1 (1952).

[3] *E. Ziegler, W. Kaufmann* und *N. Kreisel*, Mh. Chem. **83**, 1274 (1952).

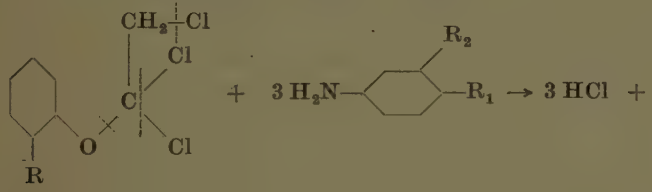
[4] Liebigs Ann. Chem. **178**, 125 (1875).

[5] Helv. chim. Acta **11**, 180 (1927).

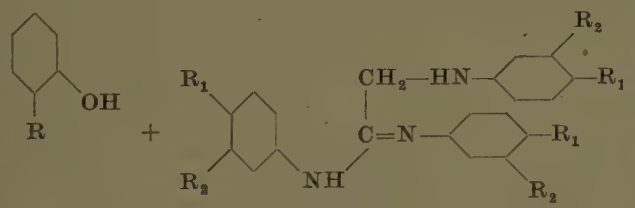
onnten aber auch zeigen, daß III in siedendem Alkohol allmählich in nilido-acetanilid und Anilin zerfällt. Dieser Umstand hat bei unseren sten Versuchen einer Reindarstellung von III sicherlich die zu tiefen chmp. bedingt.

Analog dem Anilin reagiert p-Toluidin und 3,4-Dimethylanilin, wobei n letzten Falle Pyridin als HCl-Akzeptor zugegen sein muß. Die Aus-euten an IV bzw. V schwanken zwischen 50 und 60%.

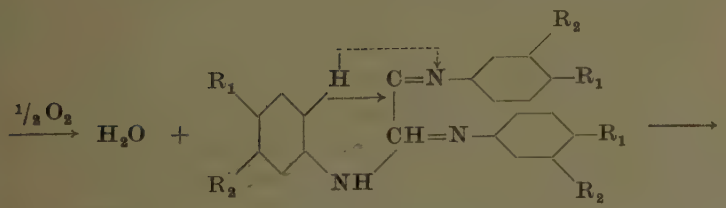
Durch die Entstehung von Amidinen ist auch die Konstitution der usgangsäther I und II als α,α,β-Trichloräther festgelegt, was allerdings hon durch frühere Versuche[2] bewiesen worden war. Diese merkwürdige eaktion ist nun in folgendem Sinne zu deuten:



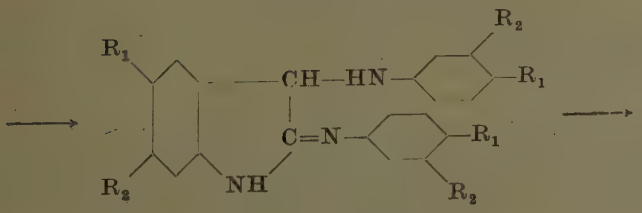
I R = H
II R = CH_3



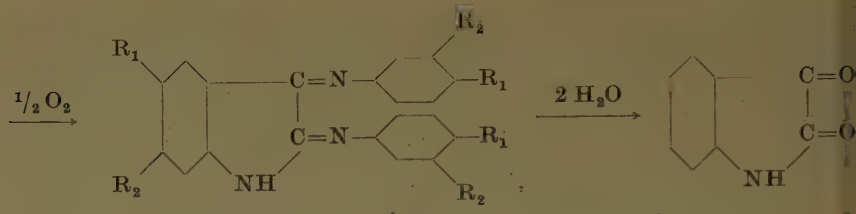
III $R_1 = R_2 = H$,
IV $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
V $R_1 = R_2 = CH_3$



VI $R_1 = R_2 = H$,
VII $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
VIII $R_1 = R_2 = CH_3$



IX $R_1 = R_2 = H$



X $R_1 = R_2 = H$,
XI $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
XII $R_1 = R_2 = CH_3$

XIII

Bei Kristallisationsversuchen, die mit den Amidinen III, IV und V vorgenommen wurden, konnte in der Siedehitze eine Verfärbung der ursprünglich farblosen, aromatischen Lösungen nach Gelb beobachtet werden. Eingehende Versuche haben ergeben, daß der Luftsauerstoff eine dehydrierende Wirkung auf die Amidine ausübt unter Bildung der Glyoxylsäure-N,N′-diphenylamidin-anile VI, VII und VIII. Diese intensiv gelb gefärbten Produkte, die ihre Farbe der Koppelung der konjugierten Doppelbindung mit den Benzolkernen verdanken, fallen in Ausbeuten von 60 bis 70% an. Die Verbindungen VI und VII waren, wie sich später herausstellte, schon von *Rinn-sonuke Shibata* und *Tetsunosuke Nishi*[6] auf demselben Wege aus III und IV erhalten worden. Diesen Autoren gelang es auch, durch Hydrierung der gelben Anile VI und VII die entsprechenden farblosen „*Sabanejeff*schen *Basen*" zurückzugewinnen und dadurch einen Konstitutionsbeweis zu erstellen. Außerdem beschrieben *R. Shibata* und *T. Nishi* zwei tiefrot gefärbte Produkte, die sie anläßlich der Darstellung der Amidine III und IV aus Trichloräthylen und Anilin bzw. Toluidin als Nebenprodukte auffinden konnten. Dem Anilinderivat wiesen sie die Bruttoformel $C_{15}H_{13}N_2$ zu, während die für das Toluidinprodukt $(C_{13}H_{10}N_2)_x$ sein sollte. Ob ein ursächlicher Zusammenhang zwischen diesen tiefrot gefärbten Verbindungen und den Amidinen bzw. ihren gelben Dehydrierungsprodukten besteht, erwähnen diese Autoren, soweit es aus dem Referat zu ersehen ist, nicht. Wir konnten jedoch beweisen, daß wohl eine enge Beziehung zwischen den genannten Verbindungen besteht, denn bei weiterem Erhitzen der Glyoxylsäure-N,N′-diphenylamidin-anile VI, VII und VIII in Lösung gehen diese allmählich in tiefrot gefärbte Verbindungen über. Letztere sind dann um 2 Wasserstoffatome ärmer als die gelben Ausgangsstoffe. Dieser Umstand kann nur mit einer dehydrierenden Cyclisierung in

[6] Chem. Zbl. **1930 I**, 200, 1291, 1292; **1934 I**, 381, 1039. Während der Drucklegung sind Photokopien von den Veröffentlichungen der japanischen Forscher eingelangt, für deren Beschaffung wir Herrn Prof. Dr. *R. Shibata* Sendai (Japan), herzlichst danken. Die darin niedergelegten Ergebnisse ändern an unseren Aussagen nichts.

Einklang gebracht werden. Da die Entstehung verschiedenartiger Ringsysteme (Benzimidazol-, Dihydrochinoxalin- bzw. Isatinderivate) möglich schien, blieb die wahre Konstitution noch zu ermitteln. Die Verbindung X erwies sich jedoch mit dem Isatindianil identisch und somit war auch die Struktur von XI und XII als Isatinderivate bestimmt. Das Dianil X konnte glatt zu Isatin verseift und dieses dann noch als 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert werden.

Um die günstigsten Bedingungen für eine bestmögliche Dehydrierung zu ermitteln, haben wir das Verhalten des Phenylglycin-N,N′-diphenylamidins (III) eingehendst studiert. Diesbezügliche Versuche wurden mit Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dekalin und Tetralin angestellt. Durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff in die erhitzten Lösungen konnten die Reaktionszeiten wesentlich verkürzt werden. Allerdings hängen die Ausbeuten an Dehydrierungsprodukten nicht nur vom Reinheitsgrad der „*Sabanejeff*schen *Basen*", sondern anscheinend auch von der Güte des jeweils verwendeten Lösungsmittels ab.

Bei einem Versuch in Chlorbenzol bildeten sich in Gegenwart von Sauerstoff aus III nach einer Reaktionszeit von 2 Stdn. folgende Produkte:

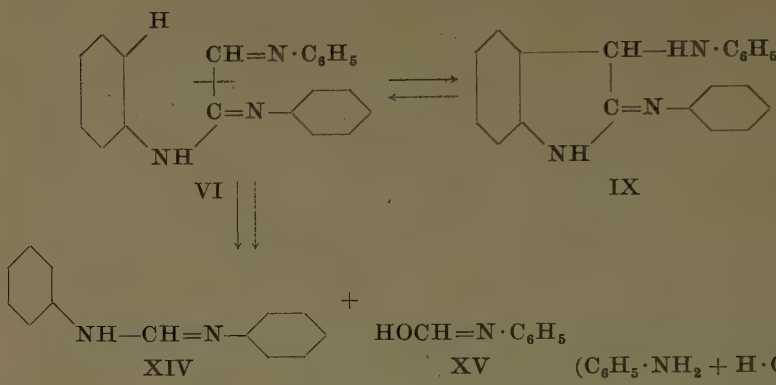
1. Eine bei 57° schmelzende, farblose Substanz von eigenartig stechendem Geruch, deren Konstitution wir bisher nicht aufzuklären vermochten. Da sie sich aber nur in Gegenwart von Chlorbenzol bildet, scheint sie ein Zersetzungsprodukt desselben zu sein.

2. Daneben konnte eine bei 108° schmelzende, orangefarbene Verbindung gefunden werden, die ihren Eigenschaften nach als 2-Phenylimino-3-phenylamino-dihydroindol (IX) anzusehen ist. Damit war das letzte Glied der Reaktionskette gefunden. Durch Dehydrierung von III mit Sauerstoff in Dekalin konnte IX sogar in 50%iger Ausbeute erhalten werden.

3. In geringer Menge fiel schließlich das Isatindianil (X) an.

Ein unter analogen Bedingungen durchgeführter Versuch, bei dem doch 3 Stdn. Sauerstoff zur Einwirkung kam, lieferte neben dem bei 57° schmelzenden Produkt lediglich das Dianil X. Nur dieses brachten Versuche, die in den oben erwähnten Lösungsmitteln ohne Durchleiten von Luft oder Sauerstoff innerhalb 12 Stdn. ausgeführt wurden. Ließ man jedoch die Dehydrierung in Chlorbenzol bei 60° vor sich gehen, so blieb sie bei der Stufe des gelben Aniles VI stehen.

Erwähnenswert scheint noch das Verhalten der Verbindungen III, VI, IX und X gegenüber verd. Mineralsäuren. Das Amidin III zerfällt bekanntlich nach *Ruggli* und *Marszak*[5] in Gegenwart verd. Salzsäure in Anilido-acetanilid und Anilin. Das Isatindianil (X) gibt naturgemäß Isatin. Beim Glyoxylsäure-N,N′-diphenylamidin-anil (VI) und 2-Phenylimino-3-phenylamino-dihydroindol (IX) führte dagegen die Hydrolyse zum Diphenylamidin (XIV) und Formanilid (XV).



Im Filtrat konnte das Anilin nachgewiesen werden, während dies hinsichtlich der Ameisensäure nicht gelang. Diese interessante Reaktion, die unter Sprengung einer C—C-Bindung vor sich geht, erinnert an die Chloralhydratspaltung mittels Alkalien. Durch Salzbildung käme es nämlich in unserem Falle zu einer *Negativierung* der beiden C-Atome. Da bei der Chloralhydratspaltung eine *Positivierung* der C-Atome anzunehmen ist, hätten wir es hier mit einem Gegenstück derselben zu tun. Unschwer ist auch der analoge Zerfall von IX zu deuten, wenn die leicht verlaufende Cyclisierung von VI zu IX in schwach saurem Medium als reversibel angesehen werden kann.

Die nun in ihren Einzelheiten erkannte Synthese von Isatindianilen aus den „*Sabanejeff*schen *Basen*" läßt folgerichtig Schlüsse zu über den Chemismus ähnlich verlaufender Reaktionen. Hier wäre zu erwähnen die Bildung von Imesatinen aus Dichloressigsäure und aromatischen Aminen nach der Methode von *P. J. Meyer*[7], ferner die Darstellung von Isatinderivaten aus Isonitrosoacetanilid[8] (XVII), N,N'-Diphenyl-isonitrosoacetamidin[8] (XVIII) und die aus Thiooxamin-diphenylamidin[9] (XIX) (ein Zwischenprodukt der berühmten Indigosynthese nach *Sandmeyer*). Was die Synthese von *Meyer*[7] anbelangt, wird primär wohl das Anil des Glyoxylsäureanilides XVI entstehen. Diese Ansicht wird durch den von *G. Heller*[10] geglückten Aufbau des Imesatins XXI aus Dichloracet-p-toluid und Toluidin gestützt. Das anschließende Formelbild (S. 1339) soll das Gesagte zum Ausdruck bringen.

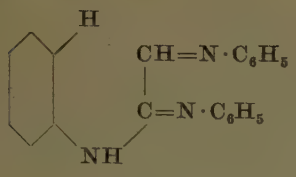
Diesen Verbindungen sind konjugierte Doppelbindungen in den Seitenketten gemeinsam. Verschiedene Autoren[8, 10] nehmen nun an

[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2261 (1883).

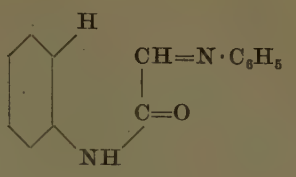
[8] *T. Sandmeyer*, Helv. chim. Acta **2**, 234 (1919). — *J. R. Geigy* A. G. Chem. Zbl. **1920 IV**, 223. — *C. S. Marvel* und *G. S. Hiers*, Chem. Zbl. **1932 II**, 3241.

[9] *T. Sandmeyer*, Z. Farben- u. Textilchem. **7**, 129 (1903).

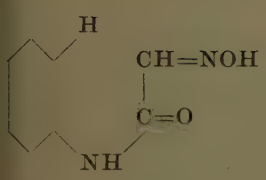
[10] Liebigs Ann. Chem. **332**, 247 (1904).



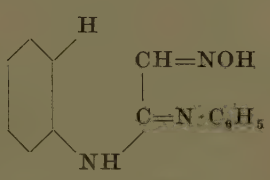
VI



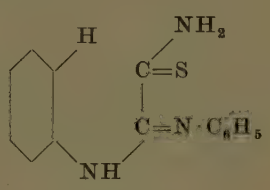
XVI



XVII

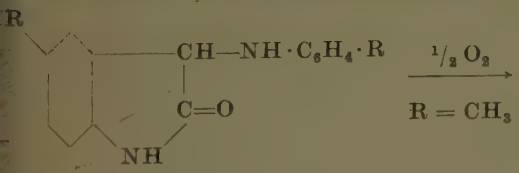


XVIII



XIX

daß die Cyclisierung dieser Stoffe durch Kondensation unter Abspaltung von HCl bzw. H_2O erfolgt. Durch die von uns beobachtete Bildung des 2-Phenylimino-3-phenylamino-dihydroindols (IX) aus VI wird dagegen klar, daß die Ringbildung durch Kern-Protonenwanderung an den Stickstoff der endständigen Doppelbindung zustande kommt. Daher ist die Annahme eines analog verlaufenden Ringschlusses an den anderen Beispielen berechtigt. Gestützt wird diese Hypothese noch durch eine Beobachtung von *C. Duisburg*[11], der als Zwischenprodukt bei der Synthese von Imesatinen nach *Meyer*[7] das 3-p-Toluidino-5-methyloxindol (XX) erhielt, dessen Entstehung aus XVI sehr plausibel erscheint.



XX XXI

Von grundlegender Bedeutung ist ferner, daß die Verbindung XX durch die Einwirkung von Sauerstoff leicht in das entsprechende Imesatin XXI übergeführt werden kann. Schließlich fallen in diese Betrachtung noch das N,N'-Diphenylcyanformamidin, das Oxamidsäure-(N,N'-diphenylamidin), das Oxanilsäure-thioamid und das Thio-oxanilid.

Frau Dr. *M. Sobotka* und Herrn *R. Kretz* danken wir für die Ausführung der Mikroelementaranalysen.

[11] Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 190 (1885); *G. B. Crippa* und *S. Pietra* (Chem. Zbl. **1952 I**, 2166) konnten in saurer Lösung (*P. J. Meyer*[7] arbeitete in alkalischer Lösung) ein Zwischenprodukt isolieren, das als 2-Oxy-3-(p-tolylimino)-5-methyldihydroindol bezeichnet und ebenfalls leicht zu XXI dehydriert wird.

Experimenteller Teil.

1. N-Phenylglycin-N,N'-diphenylamidin[4] (III).

a) 3,4 g Trichloräthyl-phenyläther I wurden mit 5,6 g Anilin vermengt und 1 Std. auf 50° erwärmt. Nach Anreiben des kristallinen Rohproduktes mit wäßr. NaOH konnte ein Öl erhalten werden, das dann alsbald erstarrte. Nach Behandeln mit kaltem Aceton verblieben farblose Kristalle, die, aus Essigester gereinigt, bei 189° schmolzen. Ausbeute 2,2 g.

$C_{20}H_{19}N_3$. Ber. C 79,70, H 6,36, N 13,94. Gef. C 79,51, H 6,32, N 14,01.

b) 1 g α,α,β-Trichloräthyl-o-kresyläther (II) gab mit 1,5 g Anilin unter analogen Reaktionsbedingungen ebenfalls das Amidin III. Schmp. 189°. Der Mischschmp. mit einem auf anderem Wege dargestellten Produkt[12] zeigte keine Depression. Das aus Pyridin mit Benzoylchlorid erhaltene Benzoat vom Schmp. 142° erwies sich mit dem in der Literatur[5] beschriebenen identisch.

2. N-p-Tolylglycin-N,N'-di-(p-tolyl)-amidin[4] (IV).

a) 3 g Trichloräthyl-phenyläther I und 5,7 g p-Toluidin wurden vermengt und 35 Min. auf 50 bis 60° erwärmt. Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte nach der unter 1 a gegebenen Vorschrift. Die bei 161° schmelzende Verbindung fiel aus Alkohol, noch besser aus Essigester, in langen Nadeln an. Ausbeute 50%.

$C_{23}H_{25}N_3$. Ber. N 12,24. Gef. N 12,24.

b) Zum selben Produkt führte ein Versuch mit α,α,β-Trichloräthyl-o-kresyläther (II) und p-Toluidin.

3. N-3,4-Dimethyl-phenylglycin-N,N'-di-(3,4-dimethyl-phenyl)-amidin (V).

3,7 g des Äthers I wurden mit 8 g 3,4-Dimethylanilin nach Zugabe von 4 g Pyridin $1^1/_2$ Stdn. auf 95° erwärmt. Das am Ende der Reaktion dunkelgefärbte, viskose Öl wurde mit verd. NaOH geschüttelt, mit H_2O gewaschen und im Vak. getrocknet. Das bald kristallin erstarrende Rohprodukt konnte durch Kristallisieren aus Alkohol-Wasser gereinigt werden. Farblose Plättchen vom Schmp. 145°, leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

$C_{26}H_{31}N_3$. Ber. N 10,90. Gef. N 11,26.

4. Glyoxylsäure-N,N'-diphenylamidin-anil[6] (VI).

0,3 g N-Phenylglycin-N,N'-diphenylamidin (III) wurden in Chlorbenzol gelöst und die Lösung 2 Stdn. auf 60 bis 65° erwärmt. Die orangerote Lösung hinterließ nach dem Verdunsten einen gelben kristallinen Niederschlag, der mit Alkohol gereinigt, bei 115 bis 116° schmolz. Ausbeute 67%. Diese gelbgefärbte Verbindung erwies sich mit einer bereits in der Literatur[6] beschriebenen identisch.

5. Glyoxylsäure-N,N'-di-(p-tolyl)-amidin-4-methylanil[6] (VII).

0,3 g der *Sabanejeff*schen *Base* IV wurden in Chlorbenzol 3 Stdn. auf 50° erwärmt. Der nach Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende gelbe Körper kristallisierte aus Alkohol in Nadeln. Schmp. 140°; Ausbeute 70%.

$C_{23}H_{23}N_3$. Ber. N 12,31. Gef. N 12,51.

[12] *G. Imbert* und Kons. f. Elektrochem. Ind., Chem. Zbl. **1910 I**, 214.

6. Glyoxylsäure-N,N'-di-(3,4-dimethyl-phenyl)-amidin-3,4-dimethylanil (VIII).

0,5 g N-3,4-Dimethyl-phenylglycin-di-(3,4-dimethyl-phenyl)-amidin (V) wurden in 15 ccm Benzol gelöst und die Lösung 2 Stdn. auf 80° erhitzt. Die goldgelbe Lösung schied beim Eindunsten gelbe Kristalle ab. Sie ließen sich aus Alkohol-H_2O bzw. Dioxan-H_2O in Nadeln rein erhalten. Schmp. 138°; Ausbeute 0,3 g.

$C_{26}H_{29}N_3$. Ber. C 81,42, H 7,62. Gef. C 81,35, H 7,93.

7. 2-Phenylimino-3-phenylamino-dihydroindol (IX).

1 g N-Phenylglycin-N,N'-diphenylamidin (III) wurde in 25 ccm Dekalin gelöst und die Lösung unter Rühren und Einleiten von Sauerstoff 2 Stdn. im Sieden gehalten. Der Ansatz färbte sich bald orange. Das nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt wurde durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt. Orangefarbene Stäbchen, Schmp. 108°. Die Einheitlichkeit der Verbindung ergab sich aus ihrem Chromatogramm in Benzol auf Al_2O_3 bzw. Rohrzucker.

$C_{20}H_{17}N_3$. Ber. C 80,24, H 5,72, N 14,04. Gef. C 80,40, H 6,00, N 13,98.

8. Isatin-dianil (X).

7 g der *Sabanejeff*schen *Base* III wurden in 50 ccm Chlorbenzol gelöst und 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die anfangs farblose Lösung ging innerhalb von 2 Stdn. in Gelb, Orange und schließlich in Rot über. Der nach Abdunsten des Chlorbenzols verbleibende dunkelbraune Rückstand wurde mit wenig kaltem Aceton verrieben und abgesaugt. Aus verd. Alkohol fielen leuchtend rote Kristalle vom Schmp. 212° an. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt schwankte zwischen 25 bis 30%.

$C_{20}H_{15}N_3$. Ber. C 80,78, H 5,08. Gef. C 80,86, H 4,96.

Die Dehydrierung kann auch in Dekalin oder Tetralin erfolgen. Die Ausbeuten änderten sich hierbei nicht wesentlich.

9. Isatin (XIII).

0,5 g Isatin-dianil (X) wurden nach der üblichen Vorschrift mit verd. HCl in der Wärme behandelt. Die aus Chlorbenzol umkristallisierte, orangerote Substanz zeigte einen Schmp. von 201° und erwies sich mit käuflichem Isatin identisch.

$C_8H_5O_2N$. Ber. N 9,52. Gef. N 9,21.

10. Isatin-2,4-dinitrophenylhydrazon.

Isatin-dianil (X) wurde in verd. HCl suspendiert, 2,4-Dinitrophenylhydrazin in viel Alkohol zugegeben und die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Während des Abkühlens fiel das Hydrazon in orangeroten Nadeln aus. Aus Aceton-H_2O gereinigt, schmolz die Verbindung bei 333° u. Zers. Der Mischschmp. mit einem aus käuflichem Isatin hergestellten Dinitrophenylhydrazon gab keine Depression.

$C_{14}H_9O_5N_5$. Ber. N 21,40. Gef. N 21,00.

11. 5-Methyl-isatin-di-(p-methyl)-anil (XI).

1,8 g N-p-Tolylglycin-N,N′-di-(p-tolyl)-amidin (VII) wurden mit 40 ccm Chlorbenzol versetzt und die Lösung 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die nach Verdunsten des Chlorbenzols verbleibende Kristallmasse konnte mit Alkohol gereinigt werden. Dunkelrote Nadelbüscheln vom Schmp. 208°; Ausbeute 0,4 g. Die Substanz ist löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol. XI konnte analog aus VII erhalten werden.

$C_{23}H_{21}N_3$. Ber. C 81,38, H 6,24. Gef. C 81,47, H 6,12.

Mol-Gew. nach *Fromm* und *Friedrich* in Naphthalin:

Ber. 339,42. Gef. 317, 317, 320.

12. 5,6- (oder 4,5)-Dimethyl-isatin-di-(3,4-dimethyl)-anil (XII).

1 g der Verbindung VIII in siedendem Chlorbenzol gelöst, ging allmählich in XII über. Zum selben Ergebnis führte ein Versuch mit dem Amidin V in Chlorbenzol. Aus Alkohol fielen lange rote Platten, aus verd. Essigsäure Spieße an. Schmp. 186°.

$C_{26}H_{27}N_3$. Ber. C 81,85, H 7,13, N 11,02. Gef. C 82,12, H 7,13, N 11,02.

13. Dehydrierung der Sabanejeffschen Base III mittels molekularen Sauerstoffes.

3 g der Base III wurden in einem 200-ccm-Rundkolben mit Gaseinleitungsrohr, der mit einem *Anschütz*-Aufsatz mit Rückflußkühler versehen war, in 100 ccm Chlorbenzol[13] gelöst und in die Lösung unter Rühren O_2 aus der Bombe eingeleitet. Innerhalb von 10 Min. färbte sich die Lösung über gelb und orange nach tiefrot. Nach 2stünd. Sieden wurde der Dehydrierungsprozeß abgebrochen, aus der Apparatur die Hälfte des Chlorbenzols abdestilliert und der verbleibende Rest rasch abgedunstet. Der mit kaltem Aceton behandelte rotbraune Kristallbrei wurde abgesaugt. Am Filter verblieb eine fast farblose Kristallmasse, die sich aus verd. Aceton bzw. verd. Essigsäure in Plättchen kristallisieren ließ. Sie zeigten einen eigenartig stechenden Geruch und sublimierten schon bei Zimmertemp. Schmp. 57°; Ausbeute 0,8 g. Die Substanz war chlorhaltig und stickstofffrei.

Das acetonische Filtrat wurde langsam eindunsten gelassen, das braune Kristallisat auf eine kleine Nutsche gebracht und dieses mit wenig eisgekühltem Aceton gewaschen. Der am Filter verbleibende Anteil war nach dem Kristallisieren aus Alkohol als Isatin-dianil XIII erkennbar. Schmp. 212°; Ausbeute 0,2 g (= 13%).

Aus dem letzten Filtrat konnte durch H_2O-Zusatz eine orangefarbene Substanz abgeschieden werden, die sich nach dem Reinigen aus Alkohol-H_2O als 2-Phenylimino-3-phenylamino-dihydroindol (IX) erwies. Schmp. 108° Ausbeute 0,4 g (siehe auch Versuch 4).

Bei längerer Einwirkung von O_2 (3 Stdn.) entstand neben der bei 57° schmelzenden und in ihrer Struktur nicht erkannten Verbindung das Isatin-dianil (X) in einer Ausbeute von etwa 30 bis 35%.

---

[13] Bezogen von Eastman Kodak Company, Rochester, N. Y.

14. N,N'-Diphenyl-formamidin (XIV).

a) Aus Glyoxylsäure-N,N'-diphenylamidin-anil (VI). 1 g VI wurde unter schwachem Erwärmen in wenig verd. HCl oder H_2SO_4 gelöst und 10 bis 15 Min. stehengelassen, dann mit sehr viel H_2O versetzt und so lange Natronlauge zugegeben, bis die Lösung alkalisch blieb. Der sofort kristallin anfallende Niederschlag konnte aus verd. Alkohol in Stäbchen rein erhalten werden. Schmp. 140°. Die Verbindung erwies sich mit einem aus Anilin und Ameisensäure hergestellten N,N'-Diphenylformamidin identisch.

b) Aus 2-Phenylimino-3-phenylamino-dihydroindol (IX). Unter analogen Reaktionsbedingungen konnte auch in diesem Falle XIV mit einem Schmp. von 140° gefaßt werden.

$C_{13}H_{12}N_2$. Ber. C 79,56, H 6,16, N 14,28. Gef. C 79,80, H 6,41, N 14,60.

In den Filtraten wurde die Anwesenheit des Anilins mit Hilfe der Chlorkalkreaktion nachgewiesen.

Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues.

IV. Mitteilung:

Versuch einer papierchromatographischen Trennung und quantitativen polarographischen Bestimmung einiger Abbauprodukte*.

Von

V. Prey, E. Waldmann, F. Ludwig und H. Berbalk.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 15. Juli 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Wir haben in einer früheren Veröffentlichung über die Möglichkeit berichtet, Gemische von Substanzen des alkalischen Zuckerabbaues auf polarographischem Wege qualitativ und quantitativ zu trennen und zu erfassen.

Gleichzeitig haben wir darauf hingewiesen, daß wir eine Kombination von papierchromatographischen und polarographischen Methoden noch für wesentlich trennschärfer hielten.

In der Papierchromatographie der Zucker wurden schon von mehreren Bearbeitern sehr beachtliche Erfolge erzielt[1].

Von den Zuckerbruchstücken, wie sie beim alkalischen Zuckerabbau entstehen können, wurden schon die R_F-Werte von Milchsäure, Brenztraubensäure und Dioxyaceton in Butanol-Essigsäure-Wasser-Salzsäure[2] sowie die R_F-Werte der Brenztraubensäure in Propionsäure-Butanol-Wasser[3] angegeben.

Wir versuchten zuerst, Methylglyoxal (I), Dioxyaceton (II), Brenz-

* Diese Arbeit ist ein Teil eines größeren Forschungsprogrammes, für das die Gesellschaft für Holzforschung die Mittel bereitgestellt hat, wofür wir bestens danken.

[1] *F. Cramer*, Angew. Chem. **62**, 73 (1950). — *S. M. Partridge*, Biochem. J. **42**, 238 (1948).

[2] *J. G. Buchanan, C. A. Decker* und *A. G. Long*, J. chem. Soc. London **1950**, 3162.

[3] *T. Wieland* und *E. Fischer*, Naturwiss. **36**, 219 (1949).

traubensäure (III), Milchsäure (IV), Glycerinaldehyd (V) und Acetol (VI) unter Verwendung des von *Buchanan* angewendeten Lösungsmittels (Butanol-Essigsäure-Wasser mit und ohne Salzsäurezusatz) zu trennen. Die dabei erzielten Ergebnisse waren nicht befriedigend.

Bei den zahlreichen Versuchen nach einem Lösungsmittelgemisch, bei dem die R_F-Werte der von uns zu bestimmenden Stoffe weit genug auseinanderlagen, um eine saubere Trennung zu ermöglichen, wurde ein solches Gemisch von uns in der Zusammensetzung 30 T. Cyclohexanol, 18 T. Pyridin und 18 T. Wasser gefunden.

Die R_F-Werte betrugen: I —, II 0,49, III 0,19, IV 0,40, V 0,32, VI 0,77.

Zur Entwicklung der Chromatogramme eignete sich für II, III, V, VI am besten eine 1%ige alkohol. Lösung von m-Phenylendiamindihydrochlorid[4], für IV eine 1%ige benzolische Bleitetraacetatlösung[2].

Auf diese Weise war es möglich, die Stoffe II bis VI einwandfrei zu trennen.

I kann chromatographisch nicht erfaßt werden. Während bei aufsteigenden Chromatogrammen je nach Zeitdauer noch Teile von Methylglyoxal nachgewiesen werden können, sind bei der absteigenden Arbeitsweise bei einer Laufzeit über 10 Stdn. nicht einmal mehr Spuren nachweisbar.

Da I ja ohneweiters als Bis-m-nitrobenzhydrazon[5] qualitativ und quantitativ bestimmt werden kann, wurde das merkwürdige Verhalten des I beim Chromatographieren in einer parallellaufenden Arbeit weiter verfolgt, und es wird darüber zu einem späteren Zeitpunkt berichtet.

Die quantitative Erfassung der durch Papierchromatographie getrennten Stoffe erfolgte einerseits nach der Fleckengröße (Flächeninhalt)[6], anderseits durch Eluierung[7] der Einzelstoffe und polarographische Bestimmung der Eluate[8].

Während die Polarogramme von II, III und VI gut auswertbar waren, war der Glycerinaldehyd (V) einzelpolarographisch wegen seiner kleinen, schlecht ausgeprägten Stufen bei den in Frage kommenden geringen Konzentrationen nur schlecht vermeßbar.

Wir führten deshalb V durch Destillation mit 20%iger Schwefelsäure[9] in Methylglyoxal über; dieses kann nun seinerseits einwandfrei

---

[4] *E. Chargaff, C. Levine* und *Ch. Green*, J. biol. Chem. **175**, 67 (1948).

[5] *V. Prey, E. Waldmann* und *F. Ludwig*, Mh. Chem. **82**, 1022 (1951).

[6] *G. C. Gibbons* und *R. A. Boissonas*, Helv. chim. Acta **33**, 1477 (1950). — *R. B. Fischer, B. S. Parson* und *G. A. Morrison*, Nature (London) **161**, 764 (1948); **164**, 183 (1949).

[7] *C. E. Dent, W. Stepka* und *F. C. Steward*, Nature (London) **160**, 682 (1947). — *C. E. Dent*, Biochem. J. **41**, 240 (1947).

[8] *W. Stoll, E. Waldmann, V. Prey* und *H. Berbalk*, Mh. Chem. **83**, 988 (1952).

[9] *C. Neuberg*, Biochem. Z. **83**, 262 (1917).

polarographiert werden. Noch besser ist es, wie von uns schon vorgeschlagen wurde[8], das gebildete I mit o-Phenylendiamin in Methylchinoxalin überzuführen und die Chinoxalinstufe zu vermessen. Auf diese Weise ist es gelungen, auch V quantitativ zu bestimmen.

Für die polarographische Bestimmung der Brenztraubensäure und des Methylchinoxalins wurden von uns erstmalig die entsprechenden Eichkurven aufgestellt. Dabei wurde gefunden, daß es zweckmäßig ist, die Brenztraubensäure in alkalischer Lösung (Tetramethylammoniumbromidlösung als Grundlösung) zu vermessen, da dabei nur eine einzige streng mengenproportionale Stufe auftritt im Gegensatz zu den in der Literatur[10] beschriebenen 2 bis 3 Stufen.

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß es durch Kombination von Papierchromatographie und Polarographie gelingt, die wichtigsten Spaltstücke I bis VI, die beim alkalischen Zuckerabbau in variablen Gemischen auftreten, und für die bis jetzt keine brauchbaren analytischen Methoden bekannt waren, in einfacher Weise zu erfassen und mit einer Genauigkeit von ± 3 bis 5% quantitativ zu bestimmen.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Ermittlung des günstigsten Lösungsmittelgemisches.

Folgende Lösungsmittel wurden in verschiedenen Gemischen verwendet: Wasser, Alkohole (Äthanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, tert. Butylalkohol, n-Pentanol, Cyclohexanol, Tetrahydrofurfurylalkohol), Säuren (Essigsäure, Salzsäure), Butylacetat, Äther (Dibutyläther, Anisol), Ketone (Methyläthylketon, Cyclohexanon), Dimethylanilin, Phenol, Heterocyclen (Tetrahydrofuran, Dioxan, Pyridin, Collidin, Chinolin). Die Orientierungsversuche mit verschiedenen Gemischen obiger Lösungsmittel wurden nach der Methode von *R. Williams* und *H. M. Kirby*[11] aufsteigend durchgeführt. Verwendet wurde Papier von Schleicher und Schüll Nr. 2043b, das in entsprechender Weise zu einem Zylinder zusammengerollt war und in einem Standglas, das auf seinem Boden das Lösungsmittel enthielt, gestellt war; die Laufzeit war 6 Stdn., die Steighöhe zirka 18 cm.

R_F-Werte, aufsteigende Methode.

	40 T. Butanol 10 T. Eisessig 50 T. Wasser	40 T. Butanol 10 T. Eisessig 50 T. Wasser 2 T. Salzsäure	Phenol Wasser	30 T. Butanol 18 T. Pyridin 18 T. Wasser
I	0,85	0,85	0,48	0,89
II	0,44	0,43	0,83	0,60
III	0,72	0,51	0,59	0,40
IV	0,71	—	—	0,60
V	0,51	0,52	0,58	0,60
VI	0,71	0,64	0,94	0,78

[10] *M. v. Stackelberg*, Polarographische Arbeitsmethoden. 1950.
[11] Science (New York) **107**, 481 (1948).

Nachher wurden die Chromatogramme geöffnet und mit einer Infrarotlampe getrocknet, gewöhnlich mit m-Phenylendiamindihydrochlorid in 1%iger alkohol. Lösung besprüht, 10 Min. bei 100° C im Trockenschrank getrocknet und die Lage der Flecken der Substanzen I bis VI beobachtet. Nur von solchen Lösungsmittelgemischen, die eine Trennungsmöglichkeit wahrscheinlich erscheinen ließen, wurden die R_F-Werte ermittelt.

Von den Gemischen, die in die nähere Wahl kamen, wurden dann absteigende Chromatogramme aufgenommen (Beschreibung später).

R_F-Werte, absteigende Methode.

	30 T. Cyclohexanol 27 T. Pyridin 9 T. Wasser	30 T. Cyclohexanol 9 T. Pyridin 27 T. Wasser	30 T. Cyclohexanol 18 T. Pyridin 6 T. Benzol 18 T. Wasser	30 T. Cyclohexanol 18 T. Pyridin 18 T. Wasser
I	—	—	—	—
II	0,51	0,47	0,48	0,49
III	0,26	0,18	0,22	0,19
IV	0,48	0,44	0,46	0,40
V	0,38	0,38	0,35	0,32
VI	0,72	0,64	0,67	0,77

Als Entwickler wurden die für Zucker gebräuchlichen Reagenzien untersucht.

Anilinphthalat in mit Wasser gesättigtem Butanol	Keine scharfen Flecken (unscharfe Ränder)
Naphthoresorcin und Trichloressigsäure in alkohol. Lösung	Wie oben
Benzidin + Eisessig in absol. Alkohol	Wie oben
o-Phenylendiamin + Trichloressigsäure in alkohol. Lösung	Flecken nur im UV-Licht, sonst nicht erkennbar
m-Phenylendiamindihydrochlorid in 1%iger alkohol. Lösung	I brauner Fleck II brauner Fleck III hellgelber Fleck, im UV stark fluoreszierend IV weißer Fleck (schlecht zu erkennen) V brauner Fleck VI im UV stark blau fluoreszierend
Bromthymolblau	III, IV keine Flecken
Methylrot	III, IV keine Entwicklung
Bleitetrazetat in Benzol	IV scharfer weißer Fleck auf braunem Grund

Quantitative Bestimmungen mit Hilfe der Fleckengröße.

Nach der (Flächeninhalt-) Methode von *R. B. Fischer*[4].

Verwendet wurde ein Papier von Schleicher & Schüll Nr. 2043 b und absteigend in großen Glaszylindern gearbeitet. Die Papierbänder waren 48 cm lang und 10 bis 16 cm breit. Sie waren an ihrem oberen Ende in einem Glasschiffchen, das mit einer Mischung Cyclohexanol + Pyridin + Wasser gefüllt war, eingehängt. Nach 26 bis 30 Stdn. Laufzeit war bei 20° C die Wanderungsstrecke zirka 33 bis 35 cm.

Die Papierstreifen wurden mit einer Infrarotlampe getrocknet, sodann mit einer alkohol. 1%igen Lösung von m-Phenylendiamindihydrochlorid besprüht und 10 Min. bei 100° im Trockenschrank belassen. Die gebildeten Flecken wurden auf Millimeterpapier übertragen und der Flächeninhalt in mm^2 ausgezählt.

Durch Auftragen der Zahl der vermessenen mm^2 (Flächeninhalt) auf dem logarithmischen Ast und der Substanzmenge in mg auf dem linearen Ast eines entsprechend geteilten Papieres wurden die Eichkurven der Stoffe II bis VI ermittelt und mit deren Hilfe die quantitative Auswertung vorgenommen.

Dioxyaceton.

mm^3 aufgegeben	mg gelöster Stoff	Fleckengröße mm^2 (theoretisch)	Fleckengröße mm^2 gefunden	Gefundene Menge mg
20	0,62	550	535	0,588
20	0,62	550	565	0,665
25	0,77	600	590	0,744
25	0,77	600	615	0,812
30	0,93	650	630	0,868
30	0,93	650	645	0,913

Brenztraubensäure.

mm^3 aufgegeben	mg gelöster Stoff	Fleckengröße mm^2 (theoretisch)	Fleckengröße mm^2 gefunden	Gefundene Menge mg
15	0,52	700	680	0,49
15	0,52	700	690	0,50
20	0,70	800	760	0,63
20	0,70	800	795	0,70
25	0,87	950	920	0,84
25	0,87	950	980	0,87

Milchsäure.

15	0,75	640	655	0,775
15	0,75	640	665	0,80
20	1,00	800	770	0,95
20	1.00	800	825	1,05
25	1,25	1000	950	1,21
25	1,25	1000	940	1,18

Glycerinaldehyd.

mm^3 aufgegeben	mg gelöster Stoff	Fleckengröße mm^2 (theoretisch)	Fleckengröße mm^2 gefunden	Gefundene Menge mg
15	0,213	1380	1345	0,196
15	0,213	1380	1410	0,227
20	0,284	1550	1510	0,270
20	0,284	1550	1600	0,306
25	0,355	1740	1700	0,340
25	0,355	1740	1760	0,362
		Acetol.		
15	7,30	760	750	7,20
15	7,20	760	785	7,65
20	9,74	890	860	9,24
20	9,74	890	925	10,09
25	12,17	1040	1070	12,65
25	12,17	1040	1065	12,60

Quantitative polarographische Bestimmung der Substanzen II, III, V und VI.

Zur polarographischen Bestimmung der Eluate obiger Substanzen war es notwendig, die Gemische immer auf einem Papierstreifen doppelt laufen zu lassen. Die chromatographische Anordnung war genau dieselbe wie vorher beschrieben. Der eine Teil des Chromatogramms wurde dann gewöhnlich mit m-Phenylendiamin entwickelt und die Lage der einzelnen Substanzen angezeichnet. Nach dieser Markierung wurde der andere Teil des Papiers in Stücke geschnitten (nicht markiert), die Papierstreifen, auf denen sich nun immer nur eine Substanz befand, zwischen zwei Objektträger gelegt und in eine Kristallisierschale mit destilliertem Wasser gestellt. Durch die Kapillarwirkung wurde das Wasser hochgezogen und tropfte über ein überhängendes Stück in ein kleines Schälchen, wobei die zu bestimmende Substanz eluiert wurde[5]. Die Eluierung dauerte 12 bis 72 Stdn., anschließend wurde das Eluat polarographiert.

Aufnahme der Eichkurven.

Ein äquival. Teil der verwendeten Standardlösung (10 bis 50 mm^3 mit einem Gehalt von zirka 5 bis 30 mg/cm^3) wurde mit der Grundlösung (0,05 n Tetramethylammoniumbromid-Lösung) auf ein genau bekanntes Volumen (meist 10 cm^3) aufgefüllt, durch 6 Min. langes Einleiten von Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit und unter den polarographisch üblichen Arbeitsbedingungen gemessen.

Verwendet wurde ein Polarograph „Sargent Heyrovsky Modell XII" mit den von *W. Stoll*[8] angegebenen Zusatzeinrichtungen (Vorpotential, Galvanometerdämpfung usw.). Da die bearbeiteten Substanzen Halbwellenpotentiale besitzen, die negativer als — 1 Volt sind, wurde in den meisten Fällen mit 1 Volt Vorpotential und 2 Volt Potential an der *Kohlrausch*-Walze gemessen. Die Galvanometerempfindlichkeit richtete sich jeweils nach den zu erwartenden Depolarisatorkonzentrationen.

Die Auswertung der Stufen erfolgte nach den in der Literatur angegebenen Methoden, wobei allerdings eine Korrektur des Halbwellenpotentials auf die Normal-Kalomel-Elektrode und nach $i \cdot R$ unterblieb (bei einzelpolarographischen Aufnahmen vernachlässigbar klein).

Aufnahme der Eluate.

Die in einer Menge von 2 bis 10 ccm anfallenden Eluate aus der Papierchromatographie wurden entweder mit Grundlösung auf ein genau bekanntes Volumen aufgefüllt oder bei größeren Mengen mit festem Tetramethylammoniumbromid versetzt.

Die Brenztraubensäure wurde sowohl bei der Aufnahme der Standardlösung als auch der Eluate alkalisch vermessen. Zu diesem Zwecke wurde der zu bestimmenden Lösung außer den Grundelektrolyten ein gemessener Überschuß an Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung zugesetzt.

Das Eluat des Glycerinaldehyds, zirka 5 ccm, wurde mit der gleichen Menge 20%iger Schwefelsäure aus einem Kölbchen[9] destilliert und die ersten 5 ccm Destillat verwendet.

1. *Dioxyaceton* (HWP — 1,69 V, Gehalt 4,3 mg/ccm).

El.-Zeit Stdn.	mm³	St. H. mm E/50	Ermittelter Gehalt mg	Wahrer Gehalt mg	Erfaßte Menge %
12	25	3,4	0,072	0,107	67,3
12	25	3,2	0,068	0,107	63,5
12	50	7,0	0,148	0,215	68,8
12	50	6,3	0,133	0,215	61,9
24	20	4,0	0,081	0,086	94,2
24	50	9,0	0,181	0,215	88,8
24	50	8,8	0,187	0,215	87,0
24	100	17,0	0,360	0,430	83,7
48	20	4,2	0,085	0,086	98,8
48	20	4,1	0,083	0,086	96,5
48	25	5,0	0,106	0,107	99,2
48	25	4,8	0,102	0,107	95,3
48	50	10,5	0,212	0,215	98,4

2. *Brenztraubensäure* (HWP — 1,49 V, Gehalt 35,6 mg/ccm).

El.-Zeit Stdn.	mm³	St. H. mm E/50	Ermittelter Gehalt mg	Wahrer Gehalt mg	Erfaßte Menge %
12	20	12,4	0,164	0,712	23,0
12	20	11,0	0,145	0,712	20,6
18	20	16,0	0,211	0,712	29,7
24	20	24,0	0,316	0,712	44,4
72	20	48,0	0,632	0,634*	99,6
72	20	46,5	0,613	0,634	96,7

* Neue Lösung verwendet.

Das Destillat wurde mit 0,1 n Tetramethylammoniumbromid-Lösung auf 10 ccm aufgefüllt und zirka 100 mg festes o-Phenylendiamin zugesetzt und mit Stickstoff vom Sauerstoff befreit. Dann wurde unter Stickstoff 15 Min. stehen gelassen und anschließend vermessen. Unter denselben Bedingungen wurde mit einer Glycerinaldehydlösung bekannten Gehaltes die Eichkurve aufgenommen.

3. *Acetol* (HWP — 2,0 V, Gehalt 0,487 g/ccm).

El.-Zeit Stdn.	mm³	St. H. in mm, E/50	Ermittelter Gehalt mg	Wahrer Gehalt mg	Erfaßte Menge %
12	10	282	3,54	4,87	72,7
12	10	253	3,18	4,87	65,3
12	5	160	1,96	2,43	80,6
12	15	345	4,32	7,30	59,2
24	5	171	2,14	2,43	88,2
24	5	178	2,23	2,43	91,8
24	10	348	4,36	4,87	79,5
24	15	450	5,62	7,30	68,3
48	5	192	2,40	2,43	98,7
48	5	195	2,44	2,43	100,5
48	10	386	4,85	4,87	99,7
48	15	565	7,07	7,30	96,8

4. *Glycerinaldehyd* als Methylchinoxalin vermessen (HWP — 0,95 bis — 1,0 V, Gehalt 13,03 mg/ccm).

El.-Zeit Stdn.	mm³	St. H. mm E/50	Ermittelter Gehalt mg	Wahrer Gehalt mg	Erfaßte Menge %
12	10	3,4	0,088	0,130	68,0
12	10	3,7	0,096	0,130	74,0
12	20	6,2	0,161	0,260	62,0
12	20	6,8	0,177	0,260	68,0
24	10	4,3	0,112	0,130	85,8
24	15	6,8	0,177	0,195	95,5
24	20	8,0	0,208	0,260	80,0
24	20	8,2	0,214	0,260	82,2
48	10	4,9	0,127	0,130	98,0
48	10	5,0	0,130	0,130	100,0
48	15	7,4	0,192	0,195	98,6
48	20	10,1	0,263	0,260	101,2
48	20	9,9	0,258	0,260	99,3

Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues.

V. Mitteilung:

Titanometrische Bestimmung einiger Abbauprodukte.

Von

F. Ludwig, E. Waldmann und V. Prey.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 15. Juli 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Wie wir schon berichteten, kann Methylglyoxal mit Titantrichlorid quantitativ erfaßt werden, wobei pro 1 Mol Methylglyoxal 2 Mole Titantrichlorid verbraucht werden[1].

Um Einblick in die Reduktionswirkung des Titantrichlorids zu erhalten, wurde präparativ eine größere Menge Methylglyoxal mit zirka 20%igem Überschuß an Titantrichlorid in derselben Weise wie beim Titrationsvorgang behandelt. Das Reduktionsprodukt wurde mit Äther erschöpfend extrahiert, aus diesem mit Wasser ausgeschüttelt und mit Semicarbazid als Semicarbazon gefällt. Bei der fraktionierten Kristallisation des Semicarbazons zeigten alle Kristallisate einen Schmp. von 247° C entsprechend dem Schmp. des Milchsäurealdehydsemicarbazons[2]; auch der Mischschmp. mit dem Semicarbazon eines synthetisierten Milchsäurealdehyds zeigte keine Depression. Damit konnte gezeigt werden, daß durch Titantrichlorid die Ketogruppe des Methylglyoxals reduziert wurde.

Es sollte daher untersucht werden, ob auch andere Dicarbonylverbindungen, Oxyaldehyde, Oxyketone sowie Ketokarbonsäuren mit Titantrichlorid quantitativ reduziert werden können.

Schon früher wurde von *I. B. Conand* und *H. B. Cutter*[3] versucht, Carbonylverbindungen mit Chrom- und Vanadinsalzen zu reduzieren. Unsere eigenen Versuche zeigten, daß unter den verschiedenen Dicarbonyl-

[1] *V. Prey, E. Waldmann* und *F. Ludwig*, Mh. Chem. 82, 1022 (1951).
[2] *R. Goto*, Bull. chem. Soc. Japan 15, 103 (1940).
[3] J. Amer. chem. Soc. 48, 1026 (1926).

verbindungen u. a. Phenylglyoxal, Glyoxal, Benzil, Diacetyl usw. durch Titantrichlorid reduziert werden.

Von den für uns interessanten Bruchstücken des alkalischen Zuckerabbaues konnten neben Methylglyoxal auch Dioxyaceton und Brenztraubensäure quantitativ mit Titantrichlorid reduziert werden.

Daraus ergeben sich verschiedene interessante Möglichkeiten. So können Dioxyaceton und Methylglyoxal rasch nebeneinander quantitativ bestimmt werden. Wie schon andere Autoren[4] beschrieben haben, geht Dioxyaceton beim Erhitzen in saurem Medium in Methylglyoxal über, das gleiche geschieht beim Kochen in der salzsauren Titanchloridlösung.

Zuerst wird also die Summe beider Stoffe durch Reduktion mit Titantrichlorid ermittelt. In einer zweiten Probe wird das Methylglyoxal als Bis-m-nitrobenzhydrazon[1] bestimmt. Aus der Summe der beiden Stoffe weniger der Menge Methylglyoxal ergibt sich die Menge Dioxyaceton.

Weit wichtiger ist die Möglichkeit der quantitativen Erfassung der Brenztraubensäure neben Milchsäure in Gemischen; solche Gemische können bei experimentellen Untersuchungen über das Verhalten intermediärer Zuckerabbauprodukte im Stoffwechsel vorliegen. Unter den vielen Vorschlägen zur Trennung der beiden Säuren sind die Methode von *G. Embden* und *M. Oppenheimer*[5] in ihrer Verbesserung von *L. Csapski*[6] zu erwähnen, die Methode nach *E. Simon* und *C. Neuberg*[7] mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin oder mit p-Bromphenylhydrazin[8] sowie die jodometrische Bestimmung nach *F. P. Clift* und *R. P. Cook*[9].

Gegenüber allen diesen Methoden zeichnet sich die vorliegende titanometrische durch Einfachheit und vor allem durch die Schnelligkeit der Durchführung aus; eine Bestimmung beider Komponenten dauert längstens 15 Min.

Zuerst wird die Summe der beiden Säuren potentiometrisch mit 0,01 n KOH ermittelt. Dann wird die Brenztraubensäure titanometrisch bestimmt, die Milchsäure ergibt sich aus der Summe der beiden Säuren abzüglich der Brenztraubensäure.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß der Gehalt an Brenztraubensäure auch bei einem großen Überschuß an Milchsäure durch diese Methode genau ermittelt werden kann.

[4] *C. Neuberg* und Mitarbeiter, Biochem. Z. **83**, 262 (1917).
[5] Biochem. Z. **55**, 340 (1913).
[6] Biochem. Z. **71**, 167 (1915).
[7] Biochem. Z. **232**, 479 (1930).
[8] *E. Simon* und *L. Plaux*, Bull. Soc. Chim. Biol. **6**, 480 (1924).
[9] Biochem. J. **26**, 1788 (1932).

Experimenteller Teil.

Bei der Durchführung der Titrationen mit Titantrichlorid-Lösungen wurde die übliche Anordnung benützt und sowohl das Vorratsgefäß des Titers als auch der Titrierkolben unter CO_2-Atmosphäre gehalten.

Zusätzlich wurde zwischen Vorratsbehälter und Bürette ein Reduktor eingeschaltet. Dieser bestand aus einem Glaszylinder, der mit 50%igem Kadmiumamalgam gefüllt war. Beim Durchtropfen (2 Tropfen pro Sek.) des Titers aus der Vorratsflasche in die Bürette tritt Reduktion von etwa in der Vorratsflasche gebildetem Titantetrachlorid in Trichlorid ein. Man kann auf diese Weise den Titer längere Zeit konstant halten.

Bestimmung von Dioxyaceton.

In den nach der in der Titanometrie üblichen Weise vorbereiteten Titrierkolben werden 60 ccm 3,7%ige Salzsäure gebracht und ein gemessener Überschuß von Titantrichlorid zugegeben. Sobald der Kolbeninhalt zu kochen beginnt, wird die Dioxyacetonlösung zufließen gelassen, 5 Min. gekocht, abgekühlt und mit Ferriammonsulfat gegen Ammonrhodanid zurücktitriert (1 g $TiCl_3$ entspricht 0,2916 g Dioxyaceton).

ccm Dioxyaceton	Verbrauch g $TiCl_3$	Ermittelter Gehalt g/ccm	Wahrer Gehalt g/ccm
10	0,1056	3,06	3,10
10	0,1083	3,16	3,10
10	0,1070	3,12	3,10

Bestimmung der Brenztraubensäure.

Die Bestimmung der Brenztraubensäure mit Titantrichlorid geschieht in der gleichen Weise wie oben bei Methylglyoxal und Dioxyaceton beschrieben. Je 1 ccm einer Brenztraubensäure-Lösung mit einem Gehalt von 0,031 g pro ccm wurden eingesetzt:

	Verbrauch g $TiCl_3$ pro 1 ccm	Entspricht g Brenztraubensäure
a)	0,1631	0,0310
b)	0,1642	0,0312
c)	0,1627	0,0309

Da die Reduktion der Brenztraubensäure dimolekular verläuft[3], verbrauchen 2 Mole Brenztraubensäure 6 Mole Titantrichlorid, 1 g Titantrichlorid entspricht daher 0,19 g Brenztraubensäure.

Bestimmung von Brenztraubensäure neben Milchsäure.

Das Gemisch beider Säuren wird in einem durch CO_2 sauerstofffrei gemachten Titrierkolben einpipettiert, 60 ccm 3,7%ige Salzsäure zugegeben, unter dauerndem Durchleiten von CO_2 ein gemessener Überschuß an 1- bis $1^1/_2$%iger Titantrichloridlösung zufließen gelassen und 5 Min. gekocht. Nach

dem raschen Abkühlen wird mit einer Ferriammonsulfatlösung bekannten Eisengehaltes der Überschuß an Titantrichlorid mit Ammonrhodanid als Indikator zurücktitriert.

ccm Brenztraubensäure-Lsg.	ccm Milchsäure-Lsg.	Verbrauch g $TiCl_3$	Entspricht g Brenztraubensäure
1	1	0,1652	0,0314
1	1	0,1616	0,0307
1	5	0,1668	0,0317
1	5	0,1642	0,0312
1	10	0,1616	0,0307
1	10	0,1648	0,0313

Gehalt an Brenztraubensäure: 0,031 g/ccm.
Gehalt an Milchsäure: 0,050 g/ccm.

Über den gegenwärtigen Stand der Thermodynamik von Polymerlösungen auf Grundlage statistisch-mechanischer Theorien. Vergleich von Experiment und Theorie*.

Von

H. Tompa.

Aus den Laboratorien der *Courtaulds Limited*, Maidenhead, Berkshire, England.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

1. Es ist in den letzten Jahren über eine beträchtliche Anzahl experimenteller Arbeiten berichtet worden, aus denen Schlüsse über den Gültigkeitsbereich der verschiedenen statistisch-mechanischen Theorien von Polymerlösungen gezogen werden können. Im folgenden sei zunächst ein ganz kurzer Überblick über diese Theorien gegeben; hierauf sei eine Auswahl experimenteller Daten besprochen, gewonnen teils an Lösungen von Molekülen kleiner, aber doch verschiedener Größe, teils an Lösungen echter Hochpolymerer, die am besten geeignet zu sein scheinen, die Erfolge und Mißerfolge der Theorien aufzuzeigen; einer solchen Diskussion dürfte zu entnehmen sein, in welcher Richtung einerseits eine *Weiterentwicklung der Theorien* stattfinden könnte, und anderseits, *welche weiteren experimentellen Befunde* erwünscht wären.

2. Wir beginnen mit einigen ganz allgemeinen Bemerkungen über die Nützlichkeit *statistischer Modelle* und der auf sie basierten Rechnungen. Der Zweck solcher Rechnungen ist im allgemeinen der folgende: Es wird vermutet, daß das charakteristische Verhalten eines Systems auf eine bestimmte spezifische Eigenschaft des letzteren zurückzuführen ist — so wurde z. B. die Vermutung ausgesprochen, zum ersten Male von *K. H. Meyer*[1], daß das charakteristische Verhalten von Polymerlösungen auf der *Größe* der Polymermoleküle beruhe. Man konstruiert sich nun ein

* Nach einem Vortrag auf dem 12. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie, New York, September 1951.

[1] *K. H. Meyer*, Helv. chim. Acta **23**, 1063 (1940).

einfaches, idealisiertes System, das die betreffende Eigenschaft besitzt, und berechnet das Verhalten eines solchen Systems, eventuell unter gewissen, für die Durchführung der Rechnung unerläßlichen Annahmen. Der Vergleich der Ergebnisse solcher Rechnungen mit dem experimentellen Verhalten wirklicher physikalischer Systeme hat hierauf zunächst nach qualitativer und erst weiterhin nach quantitativer Richtung zu erfolgen; doch wird man sich meiner Meinung nach oft mit qualitativer Übereinstimmung zufrieden geben müssen. Immerhin ist es unter Umständen möglich, mit einem verbesserten Modell zahlenmäßige Übereinstimmung zu erzielen, doch treten Unstimmigkeiten fast immer wieder auf, sobald die experimentelle Genauigkeit erhöht wird; die Diskrepanz als Hinweis zur weiteren Verfeinerung des Modells zu verwenden, ist unter Umständen verlockend.

Das bekannte System „Gas" mag als Illustration dienen. Modell des idealen Gases ist eine Ansammlung unabhängiger materieller Punkte, ohne Wechselwirkung, mit all den üblichen, für ideale Gase gültigen Annahmen; ein solches Modell gibt die Grundlage zur Berechnung sowohl seiner thermodynamischen Eigenschaften, wie z. B. des Drucks, als auch seiner kinetischen Eigenschaften, wie z. B. der Viskosität. Trotz der recht guten Übereinstimmung zwischen dieser Idealisierung und dem Experiment tut man gut, sich die wenn auch nur geringfügigen Abweichungen zunutze zu machen, um ein verbessertes Modell zu konstruieren, indem man z. B. die endliche Größe und die Wechselwirkungen der Moleküle in Betracht zieht (*van der Waals*sches Gas); Wiederholung der Rechnungen mit diesem verbesserten Modell führt zu weit besserer numerischer Übereinstimmung, falls den in den Formeln vorkommenden Parametern entsprechende Werte zugeschrieben werden.

Diese Bemerkungen scheinen mir durchaus in Bezug auf den gegenwärtigen Stand der Theorien der Polymerlösungen am Platze zu sein. Wir sind meiner Meinung nach an einem Punkte angelangt, wo die statistischen Theorien wohl ein plausibles Allgemeinbild des Verhaltens von Polymerlösungen geben, bei exakter Prüfung tritt jedoch eine Reihe von Unstimmigkeiten zutage. Diskussion neuerer experimenteller Daten zeigt dies offensichtlich.

3. Die meisten *statistischen Theorien* der Polymerlösungen beruhen auf dem *Gittermodell der Flüssigkeiten*; bis jetzt hat sich kein anderes Modell als der quantitativen Behandlung im gleichen Maße zugänglich erwiesen. Ausdrücke für die freie Mischungsenergie und die Aktivitäten der Komponenten wurden an Hand eines solchen Modells seitens mehrerer Autoren erhalten, insbesondere von *P. J. Flory*[2], *M. L. Huggins*[3],

[2] *P. J. Flory*, J. chem. Physics **10**, 51 (1942).
[3] *M. L. Huggins*, Ann. New York Acad. Sci. **43**, 1 (1942).

W. J. C. Orr[4] und *E. A. Guggenheim*[5]. Die Konzentrationen der Komponenten werden nach diesen Theorien primär ausgedrückt als Bruchteile der Zahl der Gitterplätze, die von den einzelnen Komponenten besetzt sind; unter der Annahme, daß die Volumina der Polymersegmente und der Lösungsmittelmoleküle gleich groß sind, gehen diese Brüche in Volumsbrüche über. Die in die Theorien eingehenden Parameter sind die Zahlen der pro Molekül der Komponenten besetzten Gitterplätze (die Kettenlängen) oder die Molvolumina, weiterhin die Koordinationszahl des Gitters, die angibt, wie viele nächste Nachbarn jedes Polymersegment und Lösungsmittelmolekül hat, und schließlich die Wechselwirkungsenergien der Moleküle und Segmente, oft als die Wechselwirkungskonstanten ausgedrückt. Die Kettenlänge der Moleküle ist offenbar kein frei verfügbarer Parameter und die Rechnungen ergeben in weitem Umfange Unabhängigkeit von der Koordinationszahl, sofern für letztere ein Wert nicht unterhalb von etwa sechs gewählt wird. Mithin bleiben die Wechselwirkungsenergien oder -konstanten als die einzigen in erster Linie frei verfügbaren Parameter übrig.

Der meist verwendete Ausdruck für die Aktivität a_1 des Lösungsmittels in einer einheitlichen Polymerlösung ist

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + (m - 1)/m \cdot \varphi_2 + \mu \varphi_2^2, \qquad (1)$$

wo φ_1 und φ_2 die Volumsbrüche des Lösungsmittels bzw. des Polymeren, m das Verhältnis der Molvolumina und μ die Wechselwirkungskonstante bedeuten. Die verschiedenen Theorien ergeben nicht allzu verschiedene Resultate; die von *Orr* und *Guggenheim* erhaltenen Ausdrücke sind insofern die umfassendsten, als aus ihnen *Flory*s Formeln erhalten werden können, indem man die Koordinationszahl gegen Unendlich wachsen läßt; sie gehen in *Huggins'* Formeln über, wenn die Wechselwirkungsenergie klein gegen kT ist. Für kleine Werte der Polymerkonzentration ergibt sich Gl. (1) für die Aktivität des Lösungsmittels.

In der ursprünglichen Entwicklung der Theorien betrachtete man die Wechselwirkungsenergie als charakteristisch für ein gegebenes Lösungsmittel-Polymerpaar, unabhängig von Kettenlänge, Temperatur, Konzentration und die innere Beweglichkeit oder Steifheit des Polymermoleküls. Die Bedeutung einer etwaigen Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie und ihres Einflusses auf die Mischungswärme und die Mischungsentropie sind von *Guggenheim* diskutiert worden[6]. *Münster* hat versucht, einen Einfluß der Kettenlänge auf μ durch eine

---

[4] *W. J. C. Orr*, Trans. Faraday Soc. **40**, 320 (1944).

[5] *E. A. Guggenheim*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **183**, 203, 213 (1944).

[6] *E. A. Guggenheim*, Trans. Faraday Soc. **44**, 1007 (1948); Nuovo Cimento **6** (Suppl.) 181 (1949).

Erweiterung seiner Methode der „virtuellen Moleküle“[7] in Betracht zu ziehen[8].

Die Annahme, daß die Konzentration der Polymersegmente innerhalb der ganzen Lösung eine gleichmäßige ist, ist implizit in allen erwähnten Theorien enthalten; in sehr verdünnten Lösungen kann diese Annahme offenkundig nicht mehr richtig sein; *P. J. Flory*[9] hat die Theorie auch auf diesen Fall auszudehnen versucht.

Die einzige außer dem Gittermodell verwendete Methode ist die des „ausgeschlossenen Volumens“[10], doch ergab sie wenig quantitative Information, außer für den Fall sphärischer Moleküle[11]. *Florys* Behandlung der verdünnten Lösungen[9] kann vielleicht als unter diesen Punkt fallend angesehen werden.

4. Im folgenden soll nun eine Anzahl der wichtigsten *experimentellen Befunde* besprochen werden. Wir beginnen mit Systemen, die zwar nicht Hochpolymere enthalten, in denen aber die *Molvolumina der Komponenten erheblich voneinander verschieden* sind, so daß die erwähnten Theorien Anwendung finden können.

J. H. Baxendale und Mitarbeiter[12] haben das thermodynamische Verhalten des Systems Benzol—Biphenyl untersucht, *D. H. Everett* und *M. F. Penney*[13] das der Systeme Benzol—Biphenyl, Benzol—Diphenylmethan und Benzol—Bibenzyl. In beiden Untersuchungen wurden die Dampfdrücke des Lösungsmittels über Lösungen verschiedener Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen gemessen und daraus Aktivitäten gerechnet. Die Ergebnisse am System Benzol—Biphenyl stimmen mit denen einer früheren, weniger weitläufigen Arbeit des Verfassers[14] überein. *Everett* und *Penney* fanden, daß das Verhalten ihrer Systeme durch *Guggenheims* Formeln zufriedenstellend wiedergegeben werden, falls man annimmt, daß die Moleküle des Lösungsmittels je einen Platz und die des Gelösten je zwei Plätze im Gitter einnehmen; die Wechselwirkungsenergie ergab sich als temperaturunabhängig. *Baxendales* Auswertung seiner Messungen ist beeinträchtigt durch die Verwendung ungeeigneter Werte für die Virialkoeffizienten des Benzoldampfes, doch

---

[7] *A. Münster*, Kolloid-Z. **105**, 1 (1943); Z. Naturforschg. **1**, 311 (1946).
[8] *A. Münster*, Makromol. Chem. **2**, 227 (1948).
[9] *P. J. Flory*, J. chem. Physics **13**, 453 (1945); **17**, 1347 (1949). — *P. J. Flory* und *W. R. Krigbaum*, ibid. **18**, 1086 (1950).
[10] *B. H. Zimm*, J. chem. Physics **14**, 164 (1946).
[11] *M. L. Huggins*, J. physic. Chem. **52**, 248 (1948).
[12] *J. H. Baxendale*, *B. V. Enüstün* und *J. Stern*, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **243**, 169 (1951).
[13] *D. H. Everett* und *M. F. Penney*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **212**, 164 (1952).
[14] *H. Tompa*, J. chem. Physics **16**, 292 (1948).

auf Grund einer Neuauswertung seitens *Everetts* und *Penneys* besteht gute Übereinstimmung zwischen den beiden Arbeiten.

Diese Systeme weichen nun in mehrerer Beziehung vom Modell, das zur statistisch-mechanischen Berechnung verwendet wurde, ab: Am bemerkenswertesten ist, daß die Molvolumina der gelösten Substanzen nicht genau das Doppelte des Molvolumens des Lösungsmittels betragen und daß die Annahme, daß die Benzolmoleküle und die Phenylgruppen sphärische Symmetrie und Kraftfelder mit sphärischer Symmetrie besitzen, sicherlich nicht ganz zutrifft. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment muß daher als besonders zufriedenstellend betrachtet werden.

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß alle die erwähnten Messungen primär nur die *freien Mischungsenergien* ergaben; Mischungsenergien und Mischungsentropien müssen indirekt aus der Temperaturabhängigkeit der freien Mischungsenergie erhalten werden, und dies gibt bekanntlich viel weniger genaue Werte als direkte kalorimetrische Bestimmung der Mischungswärme. Andererseits sind genaue Werte für die Mischungsenergien und Mischungsentropien besonders wünschenswert, da sie eine bessere Überprüfung der Theorien ermöglichen als die freie Mischungsenergie — *Hildebrand* und *Scott*[15] haben ganz allgemeingültige Gründe hierfür gegeben. Messungen der Verdünnungswärmen von Benzol-Biphenyl-Lösungen seitens des Verfassers[16] weisen tatsächlich einige Diskrepanzen auf.

Nach *Everett* und *Penney* ist die Mischungswärme in diesem System temperaturunabhängig; die Wärmetönung Q, wenn eine Lösung von n_2 Molen Biphenyl in n_1' Molen Benzol zu einer Lösung von n_2 Molen Biphenyl in n_1'' Molen Benzol verdünnt wird, beträgt unter diesen Umständen nach *Guggenheims* Formeln[5]

$$Q = z\,w \cdot \frac{q\,n_2}{n_1' + q\,n_2} \cdot \frac{q\,n_2}{n_1'' + q\,n_2} \cdot (n_1'' - n_1') = z\,w \cdot k \qquad (2)$$

[vgl. Gl. (8) der Anm. 14], wobei z die Koordinationszahl des Gitters, w die entsprechend definierte Wechselwirkungsenergie und $q = 2\,(z-1)/z$ ist. Die Verdünnungswärmen wurden in einem vom Verfasser früher beschriebenen[17] kleinen Kalorimeter ohne Dampfraum über den Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen bei 25° C und 50° C gemessen und die erhaltenen Werte gegen den Koeffizienten k von $z\,w$ in Gl. (2) für $z = 6$ in Abb. 1 aufgetragen. Nach Gl. (2) sollten die Punkte auf einer geraden Linie durch den Ursprung liegen. In der gleichen Abbildung sind auch die Ergebnisse einer früheren, viel weniger genauen Messung des Ver-

[15] *J. H. Hildebrand* und *R. L. Scott*, Solubility of Non-electrolytes, 3. Aufl., S. 135, New York: Reinhold Publ. Corp. 1950.

[16] *H. Tompa*, unveröffentlichte Messungen.

[17] *H. Tompa*, J. Polymer Sci. 8, 51 (1952).

fassers[14] und die den Messungen von *Everett* und *Penney* entsprechende Linie aufgetragen. Die Abbildung zeigt, daß die direkten kalorimetrischen Werte unterhalb der von *Everett* und *Penney* erhaltenen Linie liegen und daß die Verdünnungswärme temperaturabhängig ist; auch ist die Konzentrationsabhängigkeit nicht die von Gl. (2) verlangte, indem die Abweichungen von einer geraden Linie durch den Ursprung die Meßgenauigkeit übersteigen. Fast alle Messungen wurden zweimal bei nahe anein-

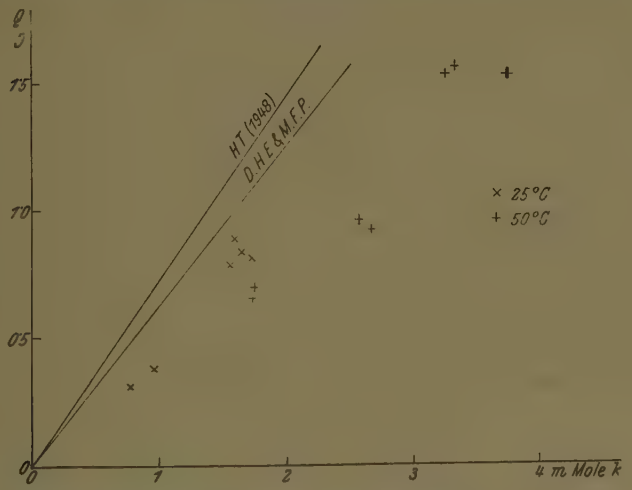


Abb. 1. Verdünnungswärmen Q gegen $k = \frac{q\,n_2}{n_1' + q\,n_2} \cdot \frac{q\,n_2}{n_1'' + q\,n_2} \cdot (n_1'' - n_1')$, für $z = 6$.

ander liegenden Konzentrationen ausgeführt, und die Differenzen solcher Punktepaare in Abb. 1 sind ein Maß der Meßgenauigkeit. Es ist aber interessant, daß die Übereinstimmung mit Gl. (2) viel besser wird, wenn die erhaltenen Werte von Q in derselben Weise, aber für $z = 2$, aufgetragen werden, wie dies in der Abb. 2 geschehen ist; insbesondere fallen zwei Punktepaare, die zu verschiedenen Konzentrationen gehören, aber zufällig fast das gleiche Q ergaben und die in der Abb. 1 ziemlich weit auseinanderliegen, nunmehr nahezu zusammen. Die physikalische Bedeutung eines solchen Wertes für z ist schwer zu verstehen; im allgemeinen gehen die Formeln der Gittertheorie in die Formeln für Mischungen von Molekülen gleicher Größe über, wenn $z = 2$ gesetzt wird. Die wahrscheinlichste Erklärung dieser Diskrepanz ist, daß sie durch Orientierungseffekte verursacht wird, die auf der Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergien der Benzolmoleküle und der Phenylgruppen von ihrer gegenseitigen Stellung beruhen. Der Verfasser hat gezeigt[18],

[18] *H. Tompa*, 12. Int. Kongr. f. reine u. angew. Chem. New York, September 1951. J. chem. Physics, im Druck.

daß solche Orientierungseffekte bei Lösungen von Molekülen gleicher Größe die Gestalt der Kurve für die Mischungsenergie und die Mischungsentropie viel mehr verzerren als für die freie Mischungsenergie, so daß die letztere noch durch eine einfachere Theorie, ohne Berücksichtigung von Orientierungseffekten, gut wiedergegeben wird, während das gleiche für die ersteren nicht mehr gilt — dies ist im Einklang mit der oben erwähnten Bemerkung von *Hildebrand* und *Scott*. Es ist zu erwarten, daß eine Ausdehnung dieser Rechnungen auf Lösungen von Molekülen verschiedener Größe ein ähnliches Bild ergeben wird und die oben er-

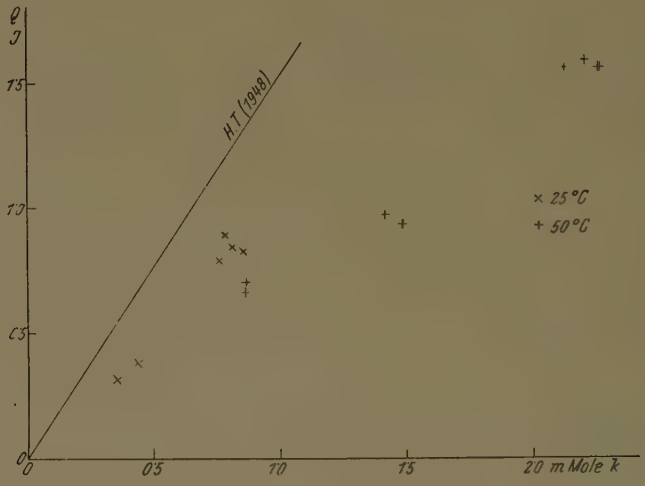


Abb. 2. Verdünnungswärmen Q gegen $k = \frac{q\,n_2}{n_1' + q\,n_2} \cdot \frac{q\,n_2}{n_1'' + q\,n_2} \cdot (n_1'' - n_1')$, für $z = 2$.

wähnte Diskrepanz beseitigen könnte. Weitere theoretische und experimentelle Arbeit ist hier notwendig.

5. *J. J. Hermans* und *J. H. van der Waals*[19] haben die Mischungswärmen von *Paraffinen verschiedener Kettenlängen* gemessen. Aus den erhaltenen Werten sowie aus Werten für die freien Mischungsenergien, die teils aus ihren eigenen Messungen, teils aus denen von *J. N. Brønsted* und *J. Koefoed*[20] entstammen, berechneten sie die Mischungsentropien. Bei Systemen, in denen beide Komponenten normale Paraffine waren, fanden sie, daß die erhaltenen Werte bei einer bestimmten Temperatur gut mit den aus *Guggenheims* Gittertheorie berechneten Werten der athermalen Mischungsentropie übereinstimmen. Da jedoch die ge-

[19] *J. H. van der Waals* und *J. J. Hermans*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 949, 971 (1950). — *J. H. van der Waals*, ibid. **70**, 101 (1951).

[20] *J. N. Brønsted* und *J. Koefoed*, Kgl. Danske Vid. Selskab. **22**, 1 (1946).

messenen Mischungswärmen stark temperaturabhängig sind, müssen auch die Mischungsentropien temperaturabhängig sein, so daß die Übereinstimmung nur bei einer bestimmten Temperatur bestehen kann; diese Temperatur scheint von der Natur der weniger flüchtigen Komponente bestimmt zu sein. Wenn nun die Mischungswärme von der Temperatur abhängt, enthält die Mischungsentropie außer der athermalen Entropie der einfachen Gittertheorie noch ein Zusatzglied[6]; es ist schwer einzusehen, warum dieses Glied bei einer bestimmten Temperatur verschwinden soll, doch kann man andererseits wohl kaum annehmen, daß die Übereinstimmung eine zufällige ist. Eine vollständige theoretische Behandlung steht hier noch aus; die gehinderte Rotation um die C—C-Bindungen und ein eventueller Weiterbestand der kristallinen Ordnung bei Temperaturen nur wenig über dem Schmelzpunkt werden in Betracht gezogen werden müssen, gemeinsam mit all den Faktoren, die die Wechselwirkungsenergie der einfachen Gittertheorie in die von *Guggenheim* so genannte „kooperative freie Energie" überführen. Es müssen auch hier weitere theoretische und experimentelle Arbeiten abgewartet werden.

Wenn einer der Komponenten kein normales Paraffin ist, wie z. B. das ebenfalls von *van der Waals* und *Hermans* vermessene Trimethylpentan, dann werden die Abweichungen von den Formeln der Gittertheorie viel beträchtlicher. *V. Mathot*[21] hat Mischungswärmen und -entropien von Paraffinmolekülen gleicher Größe, aber verschiedener Gestalt gemessen und hat Werte erhalten, die mit der einfachen Gittertheorie unerklärbar sind. Für das System n-Oktan und Tetraäthylmethan ist die Mischungswärme sogar exotherm, d. h. es wird Wärme beim Vermischen frei, was für Systeme mit nichtpolaren Komponenten sehr ungewöhnlich ist. Hier sind wiederum weitere experimentelle Daten erforderlich sowie weitere theoretische Untersuchungen über den Einfluß der Molekülform. Ein erster Schritt in dieser Richtung ist *E. A. Guggenheims* und *M. F. McGlashans* Anwendung der Methoden der Gittertheorie auf Lösungen von Molekülen dreieckiger, quadratischer und tetraedraler Form[22]; es ergeben sich hierbei kleine, aber doch deutliche Unterschiede gegenüber den für lineare Moleküle gleicher Größe gültigen Formeln.

Es möge auch darauf hingewiesen werden, daß sowohl die freien Mischungsenergien als auch die Mischungsenergien normaler Paraffine *Brønsteds* „Prinzipien der kongruenten Lösungen" auffallend gut gehorchen; Lösungen werden kongruent genannt[20], wenn sie CH_3- und CH_2-Segmente im gleichen Verhältnis enthalten. Das Prinzip der kongruenten Lösungen sagt, daß die chemischen Potentiale einer Komponente in

[21] *V. Mathot*, Bull. Soc. chim. Belg. **59**, 111 (1950).

[22] *E. A. Guggenheim* und *M. F. McGlashan*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **203**, 435 (1950).

kongruenten Lösungen bei gleicher Temperatur gleich groß sind. Es ist schwer, einen Zusammenhang zwischen diesem Prinzip und der Gittertheorie zu finden.

6. Wir wenden uns nun zur Besprechung von *Polymerlösungen*. Eine große Anzahl experimenteller Arbeiten wurde in den letzten Jahren in der Literatur beschrieben, ein großer Teil davon an Polystyrollösungen. Das Polymer, das am meisten geeignet wäre, zur Verifizierung der statistisch-mechanischen Theorien zu dienen, wäre ein lineares Polyäthylen, da es keine Seitengruppen enthält, die zu unerwünschten Komplikationen führen können; leider ist Polythen bei Zimmertemp. unlöslich und löst sich nur in wenigen Lösungsmitteln knapp unterhalb seines Schmelzpunktes. Dies erschwert die experimentelle Arbeit sehr, und außerdem ist bekannt, daß im Polythen die Moleküle mehr oder weniger verzweigt sind. Die schönen Messungen von *van der Waals* und *Hermans*[19] des Dampfdruckes von Heptan über Polythenlösungen bei 108,9° C müssen hier erwähnt werden. Die Ergebnisse lassen sich mit sehr großer Genauigkeit durch Gl. (1) der *Flory-Huggins*schen Theorie wiedergeben, wenn $\mu = 0{,}345$ gesetzt wird; diese Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, als sie für Polymerkonzentrationen von 0 bis 80% gültig ist; sie ist im Zusammenhalt mit den Annäherungen, die zur Ableitung der theoretischen Formeln gemacht worden sind, besonders erstaunlich.

Im Bereiche hoher Polymerkonzentrationen müssen ferner *Flory*s Versuche[23] über die Erniedrigung der Kristallisationstemp. von Hochpolymeren durch Verdünnungsmittel Erwähnung finden. Hier lassen sich die Versuchsergebnisse gleichfalls durch die *Flory-Huggins*sche Gittertheorie gut wiedergeben. Mit Hinblick auf den Erfolg dieser Formeln unter Umständen, unter denen sie nach der ursprünglichen Auffassung der Theorie nicht verwendet werden sollten, besteht großer Bedarf zu einer Erweiterung ihrer theoretischen Grundlagen. Es ist bedauerlich, daß in keinem der beiden letztgenannten Fälle kalorimetrische Werte der Mischungswärme zur Verfügung stehen.

7. Polystyrol ist von vielen Gesichtspunkten aus ein geeignetes Polymer für einen Vergleich mit den Theorien. Immerhin muß man sich auch hier die im Abschnitt 2 gemachten Bemerkungen im Auge behalten. Erstens ist es bekannt, daß das gelöste Polystyrolmolekül weit mehr gestreckt ist, als einem statistischen Knäuel zukäme: Es wurde berechnet, daß der mittlere Abstand der zwei Enden eines Moleküls in einer Lösung, in der der zweite Virialkoeffizient verschwindet, etwa $2^1/_2$mal so groß ist wie der eines statistischen Knäuels[24, 25]. In einer solchen Lösung sind Lösungs-

[23] *R. D. Evans, C. J. Mighton* und *P. J. Flory*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2018 (1950). — *P. J. Flory, L. Mandelkern* und *H. K. Hall*, ibid. **73**, 2532 (1951).
[24] *P. Outer, C. I. Carr* und *B. H. Zimm*, J. chem. Physics **18**, 830 (1950).
[25] *E. D. Kunst*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 125 (1950).

mittel-Polymerkontakte energetisch weder bevorzugt noch benachteiligt, so daß die Länge des Polymermoleküls von der Wechselwirkungsenergie des Polymers mit dem Lösungsmittel nicht beeinflußt wird. Der Grund für diese größere Länge ist, daß die großen Phenylgruppen freie Drehung um die C—C-Bindungen verhindern und dadurch das Molekül in gestreckten Konfigurationen halten. Dies ließ sich leicht an einem Modell des Polystyrolmoleküls veranschaulichen, das aus Atommodellen, die in unseren Laboratorien entworfen worden sind[26], aufgebaut war. Ein zweiter, für das Polystyrol charakteristischer Punkt ist, daß die Wechselwirkungsenergie der Phenylgruppen mit anderen Molekülen, insbesondere mit anderen Phenylgruppen, von deren gegenseitiger Orientierung abhängt. *Münster*[27] hat als erster den Einfluß solcher Orientierungseffekte in Polymerlösungen in Rechnung zu ziehen versucht.

Im großen und ganzen werden die experimentellen Daten an Polystyrollösungen im konzentrierteren Bereiche durch die *Flory-Huggins*sche Formel mit guter Genauigkeit wiedergegeben; dies ergibt sich sowohl aus Lichtstreuungsmessungen von *P. Debye* und *A. M. Bueche*[28] als auch aus Dampfdruckmessungen von *C. E. H. Bawn* und seinen Mitarbeitern[29] und des Verfassers[17]. Jedoch weisen sowohl *Debye*s und *Bueche*s Messungen an Lösungen von Polystyrol in Benzol, als auch Lichtstreuungsmessungen von *W. M. Cashin*[30] an Lösungen von Polystyrol in Cyclohexan auf eine Konzentrationsabhängigkeit von μ hin; eine solche Konzentrationsabhängigkeit von μ bedeutet, daß, wenn die Aktivität in eine Potenzreihe nach dem Volumsbruch entwickelt wird, diese Reihe nicht wie in Gl. (1) mit dem quadratischen Gliede abgebrochen werden darf. *Bawn*s Messungen an Lösungen von Polystyrol in Butanon sind vereinbar mit konstantem $\mu = 0{,}66$ im Konzentrationsbereich von 40% bis 70% Polymer; aber da in verdünnten Lösungen der höchste Wert von μ, bei welchem das Polymere aus der Lösung nicht ausfällt, sehr wenig über 0,5 liegt, und da ferner Butanon mit Polystyrol im ganzen Konzentrationsbereich homogene Lösungen gibt, muß μ beim Übergang zu niedrigeren Konzentrationen abnehmen. Konzentrationsabhängigkeit von μ muß auch angenommen werden, um die Ergebnisse der Versuche von *P. J. Flory* und *A. R. Shultz*[31] über die Phasengleichgewichte im System Polystyrol—Cyclohexan mit Gl. (1) in Einklang zu bringen: *Flory* und

---

[26] *G. S. Hartley* und *C. Robinson*, Trans. Faraday Soc., 48, 841 (1952).
[27] *A. Münster*, J. Chim. phys. 49, 128 (1952).
[28] *P. Debye* und *A. M. Bueche*, J. chem. Physics 18, 1423 (1950).
[29] *C. E. H. Bawn*, *R. F. J. Freeman* und *A. R. Kamaliddin*, Trans. Faraday Soc. 46, 677, 862 (1950).
[30] *W. M. Cashin*, Privatmitteilung.
[31] *P. J. Flory* und *A. R. Shultz*, im Druck. — *P. J. Flory* und *W. R. Krigbaum*, Ann. Rev. physic. Chem. 2, 383 (1951).

Shultz fanden, daß die kritischen Werte von μ durch die Theorie gut erklärt werden, aber die kritischen Konzentrationen bis zu zweimal so groß sind wie jene, die von der Theorie gegeben werden. Der Verfasser hat gezeigt[32], daß eine Erweiterung der Theorie durch Zulassung einer Konzentrationsabhängigkeit von μ diese Diskrepanz formal beseitigen kann. Ferner versagt die *Flory-Huggins*sche Theorie ganz bei Anwendung auf Lösungen von Polystyrol in einigen anderen Lösungsmitteln. insbesondere in Chloroform[33]. Dies ist um so erstaunlicher, als die Annahmen des Gittermodells für Chloroform mindestens ebenso gut erfüllt sind wie für irgendein anderes Lösungsmittel.

Eine Anzahl experimenteller Daten stehen an verdünnten Polystyrollösungen zur Verfügung, gewonnen sowohl aus Messungen osmotischer Drucke als auch der Lichtstreuung[24, 25, 33a, 34]. Zwei Punkte verdienen besondere Erwähnung: Erstens hängt μ merklich vom Molgewicht ab und zweitens liegt die partielle molare Mischungsentropie des Lösungsmittels in einer Anzahl Lösungen viel näher dem idealen Wert, als man von der Theorie erwarten sollte. Beide Punkte finden Bestätigung in den Versuchen des Verfassers mit Polystyrol niedrigen Molgewichtes[17]. Die Abhängigkeit von μ von der Kettenlänge ist außerhalb des Rahmens der ursprünglichen Gittertheorie, außer in *Flory*s Theorie der sehr verdünnten Polymerlösungen[9], doch müssen vorerst vergleichbare Versuchsergebnisse an anderen Polymeren zur Verfügung stehen, um entscheiden zu können, ob dies eine Eigentümlichkeit des Polystyrols oder eine allen Polymeren gemeinsame Eigenschaft ist, bevor man die theoretischen Auswirkungen dieser Abhängigkeit erwägen kann. Für die partielle molare Mischungsenergie wurden Werte aus der Temperaturabhängigkeit der freien Energie erhalten[24, 34]; es ist bemerkenswert, daß die Mischungswärme, die in guten Lösungsmitteln, wie Toluol, exotherm ist, in schlechten Lösungsmitteln, wie Butanon, fast Null ist. Aus den Werten der Mischungsenergien und der freien Mischungsenergien ergeben sich Werte für die partiellen molaren Mischungsentropien, die nahe dem idealen Werte liegen. Auch dies wird bestätigt, durch direkte kalorimetrische Messung der Verdünnungswärme niedrigmolekularen Polystyrols in Benzol- und Toluollösungen[17]. Hier wiederum wären Messungen an anderen Polymeren sehr erwünscht, um zu wissen, ob dies charakteristisch für Polystyrol ist oder nicht, da dies den Weg für die theoretische Behandlung weisen würde. Jedenfalls scheint es unwahrscheinlich, daß die partielle

[32] *H. Tompa*, J. Chim. phys., im Druck.
[33] *C. E. H. Bawn*, Privatmitteilung.
[33a] *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **79**, 531 (1948).
[34] *M. J. Schick*, *P. M. Doty* und *B. H. Zimm*, J. Amer. chem. Soc. **72** 530 (1950).

molare Mischungsentropie des Lösungsmittels rein zufälligerweise so nahe dem idealen Werte liegt, da dies sowohl für hochmolekulare als auch niedermolekulare Polystyrole zutrifft. Es folgt übrigens, daß, wenn man das dritte Glied der *Flory-Huggins*schen Formel Gl. (1) in den von der Energie herrührenden Teil $\mu_H \varphi_2^2$ und den von der Entropie herrührenden Teil $\mu_S \varphi_2^2$ zerlegt, so daß $\mu = \mu_H + \mu_S$, dann μ_H mit μ von der Kettenlänge abhängen muß.

Es scheint mir auch von Bedeutung zu sein, daß fast alle in der Literatur beschriebenen Werte von μ über 0,4 liegen. Abgesehen von etwaigen Fällen verhältnismäßig großer endothermer Werte der Mischungswärme liegt daher die Mischungsentropie immer viel näher dem idealen Werte, als nach der Gittertheorie zu erwarten wäre. Nach der Gittertheorie ist μ_S ungefähr gleich $1/z$, so daß Werte um 0,12 bis 0,17 plausibel wären. Mit Rücksicht auf die bis jetzt bekannten Daten erscheint es unwahrscheinlich, daß auch nur eine Mehrzahl der Werte von μ durch die Mischungsenergie bedingt ist; auch diesbezüglich muß man weitere experimentelle Befunde abwarten, bevor man mehr darüber aussagen kann. Im Rahmen der Gittertheorien bedeutet ein Wert von μ_S nahe 0,5, daß die Koordinationszahl des Gitters zwei ist, was an sich physikalisch wenig Sinn hat. Ferner folgt aus dem Umstande, daß die partielle molare Mischungsentropie des Lösungsmittels ideal ist, keineswegs, daß die totale molare Mischungsentropie ideal ist: Aus $\Delta\bar{S}_1 = \partial\Delta S/\partial n_1 = \Delta\bar{S}_1{}^i$ folgt nur $\Delta S = \Delta S^i + C\, n_1$. Am besten wird die weitere Diskussion dieses Punktes aufgeschoben, bis mehr experimentelle Ergebnisse zur Verfügung stehen.

8. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Gittertheorie, wie sie durch *Florys*, *Huggins'* und *Guggenheims* Formeln zum Ausdruck kommt, in vielen Fällen gute Bestätigung gefunden hat, daß aber anderseits eine Reihe von Diskrepanzen vorliegen. Am bemerkenswertesten sind die Abhängigkeit der Werte von μ von Kettenlänge und Konzentration, und insbesondere die Größen der partiellen molaren Mischungsentropien des Lösungsmittels, die, wenigstens in Polystyrollösungen, den Idealwerten viel näher gelegen sind, als nach den Gittertheorien erwartet werden könnte. Weitere experimentelle Untersuchungen sind erforderlich, insbesondere solche, die vergleichbare Werte über große Konzentrationsbereiche, für Polymere hohen und niedrigen Molgewichtes und für verschiedene Polymere und verschiedene Lösungsmittel geben können. Eine der wichtigsten Aufgaben ist die Zerlegung der freien Energie in Energie und Entropie; außer der Temperaturabhängigkeit der freien Energie sind direkte kalorimetrische Messungen von Mischungswärmen

---

[35] *J. G. Kirkwood* und *F. P. Buff*, J. chem. Physics **19**, 774 (1951).

erforderlich, wo nur immer möglich. Weitere theoretische Untersuchungen sind notwendig, vielleicht auf dem von *J. G. Kirkwood* und *F. P. Buff*[35] angezeigten Wege.

Zusammenfassung.

Die im Laufe der letzten Jahre erhaltenen experimentellen Ergebnisse thermodynamischer Natur an Lösungen von Molekülen ungleicher Größe werden vom Standpunkte der vorliegenden statistisch-mechanischen Theorien kritisch besprochen; wünschenswerte Richtungen weiterer Entwicklung werden angedeutet.

Das Verhalten von Natriumpolysulfiden an der Quecksilber-Tropfkathode.

III. Mitteilung: Natriumtetrasulfid. Versuch einer Deutung der erhaltenen Ergebnisse.

Von

E. Werner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

In den beiden vorangehenden Mitteilungen[1,2] wurden die Eigenschaften der Natriumdisulfidstufe in alkalischer Lösung beschrieben. Im folgenden wird das Verhalten von Disulfidlösungen an der Quecksilber-Tropfkathode mit dem *höherer Polysulfid*lösungen verglichen; anschließend daran wird auf Grund der erhaltenen Ergebnisse eine Deutung des Reduktionsmechanismus versucht.

1. Natriumtetrasulfid.

a) Vorversuche mit in Lösung hergestellten höheren Polysulfiden.

Herstellen der Lösungen: Berechnete Mengen $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ und Schwefel wurden am Wasserbad unter H_2-Durchleiten 3 Stdn. erhitzt; um den Schwefel vollständig zu lösen, mußte etwas Äthanol zugesetzt werden. Die so erhaltene Schmelze wurde mit Wasser auf zirka $2 \cdot 10^{-2}$ m verdünnt. Durch Analyse[1] dieser Stammlösung wurde die genaue Konzentration an Polysulfid sowie dessen mittlere Zusammensetzung festgestellt. Es wurden zwei Stammlösungen mit den mittleren Zusammensetzungen $Na_2S_{3,9}$ bzw. $Na_2S_{4,8}$ bereitet, mit 2 n NaOH auf verschiedene Konzentrationen verdünnt und ihre Stromspannungskurven aufgenommen.

Bemerkenswerterweise war in dem polarographischen Verhalten einerseits von Na_2S_2, anderseits von Na_2S_4 oder Na_2S_5 enthaltenden

[1] *E. Werner* und *N. Konopik*, Mh. Chem. **83**, 599 (1952).
[2] *N. Konopik* und *E. Werner*, Mh. Chem. **83**, 1187 (1952).

Lösungen *kein Unterschied* zu beobachten. Die Stufenhöhen waren bei gleichen molaren Konzentrationen miteinander vergleichbar. Dabei gaben die Lösungen der höheren Polysulfide sogar einen etwas kleineren Diffusionsstrom als Lösungen der gleichen Na_2S_2-Konzentration; vermutlich deshalb, weil die Lösungen — infolge der Analyse — erst 2 bis 3 Stdn. nach ihrer Herstellung aufgenommen werden konnten.

Um die offenbar große Ähnlichkeit der Wellendaten der verschiedenen Polysulfide näher zu überprüfen, erschien es notwendig, ein definiertes Polysulfid darzustellen, um daraus durch Einwaage erhaltene Lösungen unmittelbar nach ihrer Herstellung untersuchen zu können.

b) Versuche mit kristallisiertem Natriumtetrasulfid.

Darstellung und Analyse des Salzes: Nach *A. Rule* und *J. S. Thomas*[3] wurden 2 g metall. Na in 40 ml absol. Alkohol aufgelöst und in die so erhaltene Lösung H_2S bis zur Sättigung eingeleitet. Der Überschuß an H_2S wurde durch Kochen am Wasserbad mit aufgesetztem Rückflußkühler unter Durchleiten eines kräftigen H_2-Stromes verjagt. Zur siedenden Lösung wurden 5,7 g Schwefelblüte zugesetzt; sodann wurde unter fortdauerndem H_2-Durchleiten weitere 70 Min. am Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde der Rückflußkühler entfernt und bis auf 5 bis 10 ml eingeengt. Die ausgeschiedene kristalline Masse wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 im Vak. getrocknet. Das erhaltene, sehr hygroskopische Produkt war dunkelgelb mit schwach olivgrünem Stich. Die Analyse erfolgte mittels der für das Disulfid beschriebenen Methoden[1]. Die erhaltenen Werte stimmten gut mit der Formel Na_2S_4 ($M = 174{,}23$) überein:

Bestandteil	% Theor.	% Gefunden	% Mittel
Natrium...	26,40	26,39; 26,11	26,25
Schwefel ..	73,60	73,39; 72,96	73,19

Auch die Lösungen des Salzes verhielten sich an der Hg-Tropfelektrode wie Disulfidlösungen. Die erhaltenen Kurven stimmten sowohl im Aussehen als auch in ihren einzelnen Daten (Stufenhöhe und $E_{1/2}$) sehr nahe mit denjenigen des Na_2S_2 überein. In Abb. 1 sind zum Vergleich die Stufenhöhen von Na_2S_2- und diejenigen von Na_2S_4-Lösungen in Abhängigkeit von der Polysulfidkonzentration aufgetragen. Die Diffusionsstromhöhe in campherhaltigem Medium ist — wie ebenfalls schon beim Disulfid beobachtet wurde — keine streng lineare Funktion des Polysulfidgehaltes; vor allem bei großen Konzentrationen erkennt man, daß die Stufenhöhe stärker als linear zunimmt. Die in 2 n bzw. 1,82 n NaOH aufgenommenen Polarogramme brachten die in Tabelle 1 angeführten Ergebnisse (vgl. auch Abb. 1).

[3] J. chem. Soc. London **105**, 177 (1914).

Tabelle 1.

Pol.	Max.-Unterdrücker	$c_{Na_2S_4}$ (mmol)	i_d (cm)	$E_{1/2}$(V)
119/1		2,28	540	— 1,49
120/2		1,66	390	— 1,42
120/1	Ges. Campher	2,77	960	— 1,43
120/3	„ „	1,60	485	— 1,39
120/4	„ „	0,805	212	— 1,35
121/1	„ „	0,480	144	— 1,34
121/4	0,01% Thymolblau	2,86	850	— 1,51
119/10	0,01% „	1,36	395	— 1,30
121/2	0,01% „	1,09	320	— 1,31
119/9	0,01% „	0,608	165	— 1,29
119/5	0,02% „	2,12	540	— 1,50
119/7	0,02% „	1,36	365	— 1,44

2. Deutung der erhaltenen Ergebnisse.

Bekanntlich kommen in Polysulfidlösungen viele verschiedene Molekelgattungen samt den zugehörigen Ionisations- und Hydrolysenprodukten vor, die durch komplizierte Gleichgewichte miteinander in Verbindung stehen; ferner sind in ihnen stets freier Schwefel und das Anion $S^=$ vorhanden[4, 5]. Da die Polyschwefelwasserstoffe stärkere Säuren als der Schwefelwasserstoff sind, kann man in den von uns verwendeten Grundlösungen, die meist etwa 2 n an NaOH waren, von Hydrolysenprodukten weitgehend absehen [p_K^{II} (H_2S) = 13,1[6]]. Wir haben demnach allen vorhandenen Schwefel in Form von freiem Schwefel und der Ionen $S^=$ sowie $S^=_x$ vor uns; der freie Schwefel kann einatomig (als S) oder auch in Form mehratomiger Moleküle (S_2

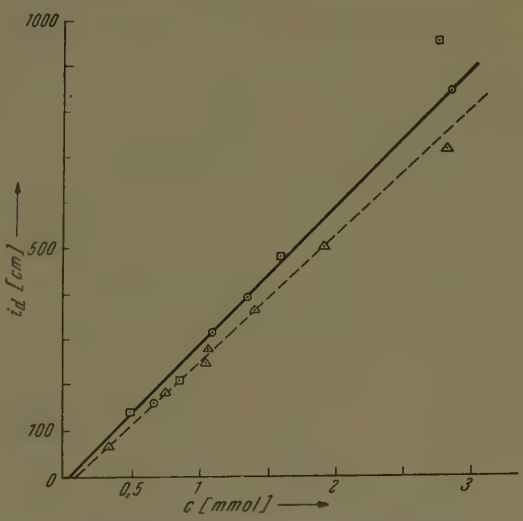


Abb. 1. Stufenhöhe in Abhängigkeit von der Tetrasulfidkonzentration (in 1,82 n NaOH; ◈ ges. Campher, 9% CH_3OH; ⊙ 0,01% Thymolblau, 2% CH_3OH), verglichen mit der Stufenhöhe von Natriumdisulfid; ▷ (strichliert) in denselben Medien.

[4] *F. W. Küster* und *E. Heberlein*, Z. anorg. allg. Chem. **43**, 53 (1905).
[5] *F. W. Küster*, Z. anorg. allg. Chem. **44**, 431 (1905).
[6] *N. Konopik* und *O. Leberl*, Mh. Chem. **80**, 781 (1949).

... S_8) gelöst sein. Beschränkt man die Diskussion vorläufig auf den einatomigen Bruchteil der Gesamtschwefelmenge, so sind die S-haltigen Anionen durch folgende Gleichgewichte, in denen x alle ganzzahligen Werte von 2 bis 9 annehmen kann[4, 7], miteinander verbunden:

$$S^{=}_{x} \rightleftarrows S^{=}_{x-1} + S; \quad \text{mit} \quad K_{x-1} = c_{S^{=}_{x-1}} \cdot c_S / c_{S^{=}_{x}}. \tag{1}$$

Die molare Konzentration des eingewogenen Polysulfids (c_0) kann laut (1) als Summe der Molkonzentrationen aller S-haltigen Ionen geschrieben werden:

$$c_0 = c_{S^{=}} + \Sigma c_{S^{=}_{x}}.$$

Durch die Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen Dissoziationsstufen ist das Mengenverhältnis der einzelnen Komponenten für eine Lösung eines bestimmten mittleren Sulfurierungsgrades ($\bar{x}$) festgelegt; insbesondere ist die Gleichgewichtskonzentration des einatomig gelösten Schwefels gegeben durch:

$$c_S = K_1 \cdot c_{S_2^{=}} / c_{S^{=}} = K_2 \cdot c_{S_3^{=}} / c_{S_2^{=}} = K_3 \cdot c_{S_4^{=}} / c_{S_3^{=}} \quad \text{usw.} \tag{2}$$

Die relative Menge aller S-haltigen Ionen bleibt hiernach also im selben Maße konstant wie der Absolutwert der Konzentration c_S.

Alle Gleichgewichte (1) liegen weitgehend auf der *linken* Seite. Daher ist die stationäre Konzentration c_S im Gleichgewicht gegenüber den Konzentrationen der in einer bestimmten Polysulfidlösung praktisch vorherrschenden Ionenarten relativ gering. Wir können hieraus schließen, daß sowohl in der Nähe des Gleichgewichtes als auch fern vom Gleichgewicht die Geschwindigkeitskonstante der Anlagerung eines S-Atoms an ein Ion $S^{=}_{x-1}$ viel größer ist als die Zerfallskonstante des korrespondierenden Ions $S^{=}_{x}$; mit anderen Worten, daß auch die mittlere Lebensdauer T_1 eines gelösten S-Atoms erheblich geringer ist als die mittlere Lebensdauer T_2 der Komplexionen S_x. Hiervon wird später Gebrauch gemacht werden.

a) Das Maximum.

Das Maximum zeichnet sich durch die merkwürdige, unseres Wissens in der Polarographie erstmals beobachtete Eigenschaft aus, bei einem erheblich *positiveren Potential als die Stufe* zu erscheinen. Es erreicht noch vor Beginn der Welle seinen höchsten Punkt und fällt dann steil ab. Durch Wahl geeigneter Zusätze, durch die es wohl verkleinert, aber nicht völlig unterdrückt wird, ist es möglich, das verbleibende kleine Restmaximum von der Stufe *abzutrennen*. In gewissen Grundlösungen erhält man sogar *nur* das Maximum, ohne eine nachfolgende Reduktionsstufe beobachten zu können. So geben alkalische

[7] *H. Goldschmidt* und *H. Larsen*, Z. physik. Chem. **71**, 453 (1910).

Pyridinmischlösungen, die kein Polysulfid, sondern *nur elementaren Schwefel* gelöst enthalten, bei demselben Potential ebenfalls ein Maximum. Wir müssen daher annehmen, daß das *Maximum* auf den in der Lösung vorhandenen *freien Schwefel zurückzuführen ist.*

Die Elektrokapillarkurve von Disulfidlösungen zeigt eine ausgeprägte Anomalie bei den Potentialen, bei denen sich auch der ansteigende Ast des polarographischen Maximums ausbildet (vgl. Abb. 2 und Fußnote 2). Der Abbruch des Maximums erfolgt bei dem Potential, an dem die Grenzflächenspannung wieder den für NaOH in Abwesenheit von Polysulfid geltenden Wert erreicht. Auf Grund dieser Beobachtungen liegt, in Anlehnung an die Grenzflächenspannungstheorie von *Stackelberg* und *Antweiler*[8], folgende Deutung des Maximums nahe: Bei — 0,5 V, dem Beginn der Anomalie der Elektrokapillarkurve, setzt die Reduktion des in der Lösung vorhandenen freien Schwefels ein. Die hierbei gebildeten Sulfidionen werden am Quecksilbertropfen adsorbiert, wodurch dieser eine positivere Oberflächenladung erhält und seine Grenzflächenspannung absinkt. Wegen der ungleichmäßigen Stromdichte bildet sich ein ungleichmäßiger Adsorptionsfilm aus, der die Oberflächenspannung um ungleiche Beträge herabsetzt. Durch die so verursachten lokalen Grenzflächenspannungsunterschiede gerät die Grenzschicht in Bewegung und reißt die angrenzende Lösung mit. Es entsteht eine Strömung in der Umgebung des Quecksilbertropfens, die neue Schwefelmengen aus dem Inneren der Lösung heranführt und dadurch die Stromstärke erhöht — das Maximum bildet sich aus.

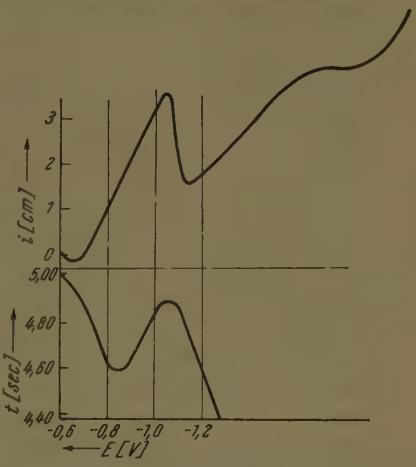


Abb. 2. Elektrokapillarkurve und Stromspannungskurve einer Disulfidlösung in 2 n NaOH.

Mit steigender negativer Spannung werden die Sulfidionen in entsprechend geringerem Maße adsorbiert; schließlich wird ein Potential erreicht, bei dem sich der Adsorptionsfilm überhaupt nicht mehr ausbilden kann — das Maximum bricht ab. Bei diesem Potential erreicht die Grenzflächenspannung wieder den für NaOH gültigen Wert. In der Elektrokapillarkurve ist dieses Potential durch das Ende der Anomalie

[8] *M. v. Stackelberg, H. J. Antweiler* und *L. Kieselbach*, Z. Elektrochem. **44**, 663 (1938). — *H. J. Antweiler*, Z. Elektrochem. **44**, 719, 831, 888 (1938). — *M. v. Stackelberg*, Z. Elektrochem. **45**, 466 (1939).

angedeutet; es ist etwas nach dem elektrokapillaren Nullpunkt zu verschoben, da ja an diesem noch immer Sulfidionen adsorbiert werden.

Diese Deutung des Maximums scheint zunächst mit der von uns aufgenommenen[2] Elektrokapillarkurve von Na_2S unvereinbar zu sein, da in dieser die Grenzflächenspannung bis zum Potential des elektrokapillaren Nullpunktes konstant bleibt und bei $-0{,}8$ V weit oberhalb des Minimums in der Kurve des Na_2S_2 liegt. Hingegen besitzt die von *Gouy*[9] stammende Elektrokapillarkurve des K_2S einen aufsteigenden positiven Ast, wie er nach unserer Deutung des Maximums zu erwarten ist. Die Diskrepanz zwischen der *Gouy*schen und unserer Kurve läßt sich jedoch aus dem *verschiedenen Milieu* erklären. Die von uns untersuchte Lösung war *2 n an NaOH* und etwa 0,1 n an Na_2S. In ihr ist das Ion $S^=$ nur schwach hydrolysiert[6]; die Lösung enthält reichlich Sulfidionen, so daß die bei dem jeweiligen Potential vorhandenen Hg^{2+}-Ionen als HgS entfernt werden und neue Quecksilberionen in Lösung gehen müssen. Die dauernde Entfernung der Hg^{2+}-Ionen verhindert die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht; das Potential Hg/Lösung bleibt daher bis zu dem Potential, bei dem auf Grund des Löslichkeitsproduktes eben noch HgS gebildet werden kann, Null. Wie die polarographischen Aufnahmen zeigen, setzt die Bildung von HgS, angezeigt durch den Beginn der anodischen Sulfidstufe, in Lösungen derart hohen Na_2S-Gehaltes bei zirka $-1{,}0$ V ein. Daher muß auch die Grenzflächenspannung bis zu diesem Potential, das bereits in der Gegend des elektrokapillaren Nullpunktes liegt, konstant bleiben. *Gouy* hingegen untersuchte eine 1 n *wäßrige* K_2S-Lösung. Diese enthält infolge Hydrolyse zu wenig Sulfidionen, als daß mit den vorhandenen Hg^{2+}-Ionen das Löslichkeitsprodukt des HgS überschritten werden könnte. Der Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht steht hier also nichts im Wege; die adsorbierten Sulfidionen werden die Grenzflächenspannung des Hg herabsetzen. Ein aufsteigender positiver Ast der Elektrokapillarkurve erscheint daher nur bei genügend kleinem Sulfidgehalt der Lösung möglich.

Das Maximum wird bereits durch *sehr kleine*, polarographisch nicht mehr erfaßbare Schwefelkonzentrationen hervorgerufen; im Polarogramm äußert sich dies darin, daß die Stromstärke nach dem Maximum nahezu auf den Grundstrom absinkt. Mit steigendem Gehalt der Lösung an freiem Schwefel bildet sich durch die Reduktion ein dickerer Adsorptionsfilm aus, der erst bei einer größeren angelegten Spannung desorbiert werden kann; die Spitze des Maximums muß sich also, im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, zu negativeren Potentialen verschieben. Abgesehen von dem oben bei der Besprechung der Elektro-

---

[9] *G. Gouy*, Ann. Physique (9) **6**, 5 (1916). — *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, Polarography, S. 99. Intersc. Publ. Inc., N. Y. 1946.

kapillarkurve des Na_2S beschriebenen Einfluß großer Sulfidkonzentrationen läßt sich das Maximum, wie leicht einzusehen ist, *nur* durch *sehr stark kapillaraktive Substanzen* unterdrücken, die imstande sind, die Sulfidionen von der Hg-Oberfläche zu verdrängen. Jodid und Cyanid z. B. sind zu schwach kapillaraktiv und daher unwirksam.

b) Die anodische Stufe.

Im anodischen Teil der polarographischen Kurve des *Disulfids* tritt bei — 0,58 V eine gut ausgeprägte konzentrationsproportionale Stufe auf. Diese kann nur den in der Lösung vorhandenen *Poly*sulfidionen zugeschrieben werden, da *Mono*sulfidionen, in 2 n NaOH aufgenommen, eine bei — 0,8 V liegende anodische Welle geben.

Wie aus der Elektrokapillarkurve zu ersehen, setzt die Reduktion elementaren Schwefels bereits bei — 0,5 V ein; der umgekehrte Vorgang wäre daher ebenfalls bei — 0,5 V oder, falls die Reaktion irreversibel verläuft, bei noch positiveren Potentialen zu erwarten. Tatsächlich tritt die anodische Sulfidstufe aber erst bei — 0,8 V auf und kann daher nicht auf eine Oxydation der Sulfidionen zurückgeführt werden. Aus dem gleichen Grunde kann die bei — 0,58 V liegende anodische Welle nicht einer Oxydation der Polysulfidionen zugeschrieben werden, deren Normalpotentiale nahe beisammen liegen und weniger negativ sind als das Normalpotential $S/S^=$ (z. B. für $x = 4$: — 0,33 V[10] und $x = 5$: — 0,315 V[11]; gegen die $n - H_2/H^+$-Elektrode).

Der eigentliche Elektrodenvorgang muß daher in einer *anodischen Auflösung* von Hg bestehen, das seinerseits durch die vorhandenen Sulfidionen als HgS aus der Lösung entfernt wird. Für diesen Fall gelten die von *I. M. Kolthoff* und *C. S. Miller*[12] angestellten Überlegungen für anodische Wellen von solchen Anionen, die mit Hg schwer lösliche Salze oder wenig dissoziierte Komplexe bilden. Bei dem Potential, bei dem die Konzentration der Hg_2^{2+}- bzw. Hg^{2+}-Ionen groß genug wird, um mit den anwesenden Sulfidionen das Löslichkeitsprodukt von HgS zu überschreiten, setzt die anodische Stromstufe ein. Hg_2^{2+}- und Hg^{2+}-Ionen sind hierbei vollkommen gleichwertig, da sich das Gleichgewicht: $Hg^{2+} + Hg = Hg_2^{2+}$, in dem an und für sich die Hg_2^{2+}-Ionen überwiegen, praktisch augenblicklich einstellt[13]. Der Bruttoelektrodenvorgang für die anodische Polysulfidwelle lautet:

$$S^=_x + Hg = HgS + (x - 1)\,S + 2\,e \qquad (3)$$

---

[10] *C. Drucker*, Abh. Bunsenges. **10** (1929), Messungen EMK. galvan. Ketten.

[11] *D. Peschansky* und *G. Valensi*, C. R. Acad. Sci. Paris **227**, 845 (1948).

[12] J. Amer. chem. Soc. **63**, 1405 (1941).

[13] *I. M. Kolthoff* und *C. S. Miller*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2732 (1941).

und ist in folgende Teilvorgänge zu zerlegen:

$$2\,Hg = Hg_2^{2+} + 2\,e, \tag{4}$$

$$Hg_2^{2+} = Hg + Hg^{2+}, \tag{5}$$

$$S^{=}{}_x = S^{=} + (x-1)\,S, \tag{6}$$

$$Hg^{2+} + S^{=} = HgS. \tag{7}$$

Der Diffusionsstrom wird jedoch nicht nur von der Wanderungsgeschwindigkeit der Polysulfidionen zur Elektrodenoberfläche bestimmt, sondern auch von der *Dissoziationsgeschwindigkeit* des Teilvorganges (6), der relativ langsam verlaufen dürfte. Für Sulfid- und Polysulfidion werden nämlich unter den gegebenen Bedingungen *zwei* verschiedene Stufen erhalten. Würde sich Gleichgewicht (6) schnell einstellen, dann könnte im Polarogramm nur eine Stufe erscheinen. Aus diesem Grunde sowie wegen der äußerst geringen Löslichkeit von HgS verläuft der Gesamtvorgang irreversibel. Eine Anwendung der *Nernst*schen Gleichung zur Berechnung des Elektrodenpotentials ist daher nicht möglich.

Diffusionskoeffizienten gelöster Elektrolyte bzw. einzelner Ionensorten sind nach *W. Nernst*[14] aus Leitfähigkeitsdaten zugänglich. Die Leitfähigkeiten von Na_2S und Na_2S_2 in reinem Wasser wurden von *Goldschmidt* und *Larsen*[7] gemessen; da beide Salze stark hydrolysieren, ist die Berechnung der Ionenleitfähigkeiten für das Sulfid- bzw. die Polysulfidionen aus diesen Messungen unsicher. Die Diffusionskoeffizienten polarographisch wirksamer Molekeln oder Ionensorten können aber auch mittels der *Ilkovič*-Gleichung aus ihrer Stufenhöhe erhalten werden. Für das Sulfidion ergibt sich auf diese Weise aus der in Tabelle 5 der vorigen Mitteilung[2] angeführten Stufenhöhe für Pol. 100/4 ($m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1{,}693\ mg^{2/3} \cdot sec^{-1/2}$):

$$D^{18}_{S^{=}} = 4{,}9 \cdot 10^{-6}\ cm^2\ sec^{-1}\ \text{(in 2 n NaOH)}.$$

Eine entsprechende Auswertung der bei — 0,58 V liegenden anodischen Polysulfidwelle ist nicht möglich, da ihre Stufenhöhe nicht nur von der Diffusions-, sondern auch von der Dissoziationsgeschwindigkeit der Polysulfidkomplexe abhängig ist und die Anwendung der *Ilkovič*-Gleichung daher zu falschen Ergebnissen führen würde.

c) Die kathodische Stufe.

Im folgenden soll die kathodische Stufe zu deuten versucht werden. Die Verhältnisse liegen hier ziemlich verwickelt, weil zahlreiche, darunter auch viele irreversible und zeitverbrauchende Vorgänge zusammenwirken. Zunächst sei eine kurze Darstellung derjenigen charakteristischen Eigenschaften der Stufe gegeben, die ein zugrunde gelegter Reaktions-

[14] Z. physik. Chem. **2**, 613 (1888).

mechanismus befriedigend erklären können muß und die zum Teil von vornherein einen gewissen Aufschluß über das Wesen des in Frage stehenden Elektrodenvorganges gestatten. Dieser muß *irreversibler* Natur sein, weil das Halbstufenpotential von reversiblen Reaktionen mit wechselnder Kationenstärke der Grundlösung nicht verschoben wird. Die von uns untersuchte Welle ist ferner *vom pH* der Leitsalzlösung *unabhängig*. Ein — den organischen Disulfiden vergleichbarer — Reduktionsvorgang:

$$R—S—S—R + 2\,H^+ + 2\,e = 2\,RSH,$$

wie er bei Cystin von *I. M. Kolthoff* und *C. Barnum*[15] gefunden wurde, ist daher nicht möglich, weil dessen Halbstufenpotential pH-abhängig ist. Aus dem gleichen Grund ist auch eine Reduktion nach

$$S_{frei} + H + e = SH^-$$

auszuschließen.

Charakteristisch ist ferner die erhebliche *Höhe* der Stufe. Verwendet man als mittleren Diffusionskoeffizienten der Polysulfidionen den für das Sulfidion im vorigen Abschnitt berechneten Wert, so ergibt sich aus der *Ilkovič*-Gleichung ein Umsatz von 4 Elektronen pro Ion. Der wirkliche Diffusionskoeffizient der Polysulfidionen ist wahrscheinlich noch kleiner, was ein noch größeres n ergeben würde. Entweder wird also bei dem fraglichen Elektrodenvorgang tatsächlich eine so hohe Zahl von Elektronen umgesetzt oder der reduzierbare Bestandteil der Lösung muß ein wesentlich größeres Diffusionsvermögen als das Sulfidion aufweisen.

Weiters muß ein befriedigender Reaktionsmechanismus vor allem folgende Punkte erklären können: Die Gleichheit der Stufenhöhen äquimolarer Lösungen von Na_2S_2 und Na_2S_4, die Verschiebung des $E_{1/2}$ zu negativeren Potentialwerten mit steigender Polysulfidkonzentration und den stufenerniedrigenden Einfluß der Sulfid- und Sulfitionen. Die folgende Diskussion wird unter Annahme bestimmter möglicher Grenzfälle so durchgeführt, daß die schrittweise Annäherung an eine möglichst befriedigende theoretische Deutung ersichtlich wird.

α) Die mittlere Lebensdauer der Gleichgewichtspartner ist wesentlich größer als die Zeit, die sie zum Durchwandern der Diffusionsschicht brauchen.

Als reduzierbare Substanzen kommen Polysulfidionen und freier Schwefel in Betracht, deren Reduktion zunächst unter der Voraussetzung *sehr langsamer Einstellung* der entsprechenden Gleichgewichte (1) behandelt werden soll. Als Diffusionszeit wird die Zeit bezeichnet, die ein Teilchen im Mittel zum Durchwandern der Diffusionsschicht braucht.

[15] J. Amer. chem. Soc. **63**, 520 (1941).

Im Grenzfall sehr langsamer Gleichgewichtseinstellung ist sie wesentlich kleiner als die mittlere Lebensdauer der einzelnen Gleichgewichtspartner, so daß sich praktisch nur für den reduzierbaren Bestandteil ein Konzentrationsgefälle einstellt und Gleichgewichte nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Erörtern wir zunächst die *Reduktion* von *Polysulfidionen* ohne Rücksicht auf ihre Dissoziation (1). Die Redoxpotentiale zwischen den einzelnen Ionen nach

$$(x-1)\,S^{=}_{x} + 2\,e = x\,S^{=}_{x-1} \tag{8}$$

liegen sehr nahe beisammen[11] und es ist daher nicht anzunehmen, daß unserer Stufe nur ein einziger Teilvorgang zugrunde liegt. Mehr Wahrscheinlichkeit besitzt die Annahme, daß sämtliche praktisch vorhandenen Polysulfidionen nach

$$S^{=}_{x} + (2x-2)\,e = x\,S^{=} \tag{9}$$

durchreduziert werden.

Hiernach ist für größere x-Werte ein entsprechend hoher Elektronenumsatz zu erwarten. In Tetrasulfidlösungen ist der Anteil der höheren Polysulfide ganz sicher merklich größer als in Disulfidlösungen (vgl. auch Fußnote 4, 5 und 11), und daher wäre auch eine entsprechend hohe Stufe zu erwarten, die etwa das Dreifache der Disulfidwelle betragen müßte; dies steht aber zu den experimentellen Ergebnissen — die Stufenhöhen von Na_2S_2 und Na_2S_4 sind etwa vergleichbar — in Widerspruch.

Die andere Möglichkeit ist die — unabhängig von etwa nachfolgenden Gleichgewichtseinstellungen erfolgende — *Reduktion* des in der Lösung von vornherein vorhandenen freien *Schwefels*. *Küster*[5] berechnete an Hand von Potentialmessungen, daß in 1 m Lösungen von Na_2S_x mit verschiedenen x-Werten in Wasser (in denen also Hydrolyse stattfindet) der Gehalt an freiem Schwefel für verschiedene x-Werte nicht viel verschieden ist. So verhalten sich die Äquivalentkonzentrationen an S für 1 m Na_2S_2- und 1 m Na_2S_4-Lösungen nur wie 12 : 15. Dieses Mengenverhältnis steht mit dem entsprechenden Verhältnis der Diffusionsstromhöhen in genügender Übereinstimmung, da die Stufe des Na_2S_4 um zirka 15% höher ist als die des Disulfids. Für den Reduktionsvorgang und für das Potential der Tropfelektrode ($E_{T.E.}$) ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$S_{frei} + 2\,e = S^{=}, \tag{10}$$

$$E_{T.E.} = E^{\circ} - 0{,}029 \cdot \log\,(c^{\circ}_{S^{=}}/c^{\circ}_{S}). \tag{11}$$

$c^{\circ}_{S^{=}}$ bzw. c°_{S} ist die Sulfidionen- bzw. Schwefelkonzentration an der Elektrodenoberfläche und E° das Normalpotential des Vorganges (10). Drückt man c°_{S} und $c^{\circ}_{S^{=}}$ durch i und i_d aus, so erhält man:

$$c^{\circ}_{S} = (i_d - i)/k \quad \text{und} \quad c^{\circ}_{S^{=}} = c_{S^{=}} + i/k_1.$$

Nachdem $c_{S^=}$ für die jeweilige Lösung als konstant angesehen werden kann, ist

$$k_1 \cdot c_{S^=} = K \quad \text{und} \quad \cdot \; c^\circ_{S^=} = (K + i)/k_1.$$

Setzt man diese Beziehungen in Gl. (11) ein, so ergibt sich:

$$E_{T.E.} = E^\circ - 0{,}029 \cdot \log \frac{k}{k_1} - 0{,}029 \cdot \log \frac{K + i}{i_d - i}, \tag{12}$$

$$E_{1/2} = E^\circ - 0{,}029 \cdot \log \frac{k}{k_1} - 0{,}029 \cdot \log (2\,K + i_d)/i_d. \tag{13}$$

Der Ausdruck $(2\,K + i_d)/i_d$ wird mit wachsendem i_d kleiner und nähert sich immer mehr der Eins; das heißt $E_{1/2}$ müßte mit steigender Polysulfidkonzentration weniger negativ werden und sich für große Konzentrationen einem konstanten Grenzwert nähern. Dies stimmt jedoch mit der Erfahrung nicht überein; eine Reduktion des in der Lösung vorhandenen freien Schwefels kann daher, mindestens in dieser einfachen Form, nicht angenommen werden.

β) Reversible, schnelle Gleichgewichtseinstellung.

(Die Stufenhöhe wird *nur* von der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt.)

Die im vorigen Abschnitt gemachten Voraussetzungen treffen offenbar nicht zu und es ist daher notwendig, die *Dissoziation der komplexen Polysulfidionen als schwefelliefernden Vorgang mit zu berücksichtigen.* Dies soll zunächst für den Fall sehr schneller Gleichgewichtseinstellung behandelt werden, so daß der Bruttoelektrodenvorgang als reversibel betrachtet werden kann. Er entspricht dem Schema von Gl. (16) und setzt sich aus den beiden Teilvorgängen (14) und (15) zusammen:

$$S^=_x = S^=_{x-1} + S, \tag{14}$$

$$S + 2\,e = S^=, \tag{15}$$

$$S^=_x + 2\,e = S^=_{x-1} + S^=. \tag{16}$$

Für das Potential der Tropfelektrode gilt Gl. (11). Ferner ist:

$$c^\circ_S = K_{x-1} \cdot c^\circ_{S^=_x}/c^\circ_{S^=_{x-1}},$$

wobei K_{x-1} die Gleichgewichtskonstante von Reaktion (14) — also wie bei (1) die Zerfallskonstante des höheren Polysulfidions $S^=_x$ — ist. Setzt man dies in (11) ein, so erhält man:

$$E_{T.E.} = E^\circ + 0{,}029 \cdot \log K_{x-1} - 0{,}029 \cdot \log [(c^\circ_{S^=} \cdot c^\circ_{S^=_{x-1}})/c^\circ_{S^=_x}]. \tag{17}$$

Drückt man weiter die Konzentrationen der verschiedenen Ionen an der Elektrodenoberfläche wieder durch i und i_d aus:

$$c^{\circ}_{S^{=}_{x}} = (i_d - i)/k,$$

$$c^{\circ}_{S^{=}} = c_{S^{=}} + i/k_1 = (k_1 \cdot c_{S^{=}} + i)/k_1,$$

$$c^{\circ}_{S^{=}_{x-1}} = c_{S^{=}_{x-1}} + i/k_2 = (k_2 \cdot c_{S^{=}_{x-1}} + i)/k_2,$$

setzt in (17) ein und faßt $E^{\circ} + 0{,}029 \cdot \log K_{x-1}$ zu E°_1 zusammen, so ergibt sich für das Elektrodenpotential:

$$E_{\text{T. E.}} = E_1^{\circ} - 0{,}029 \cdot \log \frac{k}{k_1 \cdot k_2} -$$

$$- 0{,}029 \cdot \log \frac{k_1 c_{S^{=}} \cdot k_2 c_{S^{=}_{x-1}} + i\,(k_1 c_{S^{=}} + k_2 c_{S^{=}_{x-1}}) + i^2}{(i_d - i)}. \quad (18)$$

Zieht man nun alle konstanten Glieder zu E_2° zusammen, so ergibt sich mit $i = i_d/2$ für $E_{1/2}$:

$$E_{1/2} = E_2^{\circ} -$$

$$- 0{,}029 \cdot \log \left(\frac{2 k_1 c_{S^{=}} \cdot k_2 c_{S^{=}_{x-1}}}{i_d} + k_1 c_{S^{=}} + k_2 c_{S^{=}_{x-1}} + i_d/2 \right). \quad (19)$$

In erster Annäherung kann $c_{S^{=}}$ gleich Null gesetzt werden und damit wird:

$$E_{1/2} = E_2^{\circ} - 0{,}029 \cdot \log \left(k_2 c_{S^{=}_{x-1}} + \frac{1}{2} \cdot k c_{S^{=}_{x}} \right). \quad (20)$$

Nach dieser Gleichung verschiebt sich das Halbstufenpotential mit steigender Polysulfidkonzentration merklich zu negativeren Werten, was qualitativ mit unserem experimentellen Befund im Einklang steht.

Bei momentaner Einstellung reversibler Dissoziationsgleichgewichte (14) müßten jedoch Polysulfidlösungen mit verschiedenen $\bar{x}$-Werten verschieden hohe Wellen geben, weil das gebildete $S^{=}_{x-1}$ augenblicklich zu $S^{=}_{x-2}$ und S weiter reagieren würde. Die Dissoziationskette würde bis zum Ende ablaufen und sämtliches Polysulfid an der Elektrodenoberfläche bis zum Sulfid durchreduziert werden. Unsere Vorstellungen bedürfen daher, um den Tatsachen gerecht zu werden, noch einer Ergänzung.

γ) *Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt langsamer als die Herandiffusion neuer Teilchen.*

(Die Stufenhöhe ist eine Funktion der Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichtes.)

Wie schon aus der anodischen Kurve zu schließen war, sind die Dissoziationen (14) in Wirklichkeit keine beliebig schnell verlaufenden

Vorgänge, sondern müssen *langsamer verlaufen als die Diffusion*, mit der die Teilchen zur Elektrode gelangen. In der Nähe der Elektrodenoberfläche wirken nun zwei Tendenzen gegeneinander. Durch die Elektrodenreaktion (15) wird $c°_S$ vermindert, während die Gleichgewichte (14) $c°_S$ immer wieder erhöhen werden. Wenn nun die Einstellung von (14) gegenüber der Herandiffusion neuer Teilchen der *langsamere* Vorgang ist, wird sie maßgebend sein für die Zahl der Schwefelatome, die der Reduktion wirklich zur Verfügung stehen und damit auch für den Stromfluß. Sind die Geschwindigkeiten der einzelnen Gleichgewichtseinstellungen (14) in Lösungen verschiedenen mittleren Sulfurierungsgrades ungefähr gleich, so müssen auch ihre polarographischen Stufen ungefähr gleich hoch sein bzw. sich wie die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten verhalten. Weiters ist $c°_S$, infolge der geringeren Bildungsgeschwindigkeit des freien Schwefels, immer kleiner als dem Gleichgewicht (14) entspräche. Dieses Nachhinken kann durch eine Korrektur der Konstante K_{x-1} in (17) berücksichtigt werden. Wie ebenfalls aus (17) ersichtlich, verschiebt sich das Halbstufenpotential dadurch zu negativeren Potentialen. Tatsächlich ist auch das Halbstufenpotential der kathodischen Stufe mit zirka — 1,3 V wesentlich negativer als das Normalpotential des Elektrodenvorganges (15) mit — 0,49 V (gegen n-H_2/H^+-Elektrode).

Auf Grund der vorhergehenden Befunde und Überlegungen kann nun das Reaktionsgeschehen durch folgende Vorstellungen veranschaulicht werden. Ist die Diffusionszeit beträchtlich größer als die mittlere Lebensdauer aller verschiedenen sich im Gleichgewicht befindenden Teilchen, dann kann keine Komponente unverändert zur Elektrodenoberfläche wandern, weil auf dem Weg durch die Diffusionsschicht erneute Rekombination von S und $S^=_{x-1}$ bzw. erneute Spaltung von $S^=_x$ eintritt, wobei sich an jedem Ort der Schicht bei verschiedener Gesamtkonzentration das Dissoziationsgleichgewicht einstellt. An der Elektrodenoberfläche wird dieses durch die Reduktion des Schwefels gestört, um so mehr, als das Reduktionsprodukt $S^=$ selbst Gleichgewichtspartner ist.

Als Reduktionsraum sei nun jener Raum bezeichnet, aus dem neugebildete S-Atome während ihrer mittleren Lebensdauer T_1 (vgl. S. 1372) unmittelbar zur Elektrodenoberfläche gelangen können. Er ist durch eine im Abstand L_1 von der Elektrode gedachte Fläche begrenzt, wobei L_1 der mittlere Weg ist, den ein Schwefelteilchen in der Zeit T_1 zurücklegen kann. Die oben abgeleiteten Gl. (17) bis (20) gelten nun für genügend schnelle Neueinstellung des Gleichgewichtes, das heißt dann, wenn die Bildung der reduzierbaren Komponente im Reduktionsraum schneller vor sich geht als die durch Diffusion erfolgende Einwanderung von Komplexen. Diese Gleichungen können daher unsere Stufe nur qualitativ beschreiben.

Im Falle der *Polysulfid*lösungen, in denen T_2 größer als T_1 (vgl. S. 1372) ist, gelangt eine größere Zahl von $S^{=}{}_x$-Ionen durch Diffusion in den Reduktionsraum, als dort durch Dissoziation und darauffolgende Reduktion wieder verschwinden können; das heißt ein Teil von ihnen muß noch vor seinem Zerfall wieder aus diesem Raum fortwandern und wird durch andere $S^{=}{}_x$-Ionen ersetzt, von denen derselbe Bruchteil das gleiche Schicksal erleidet. Der Grenzstrom ist daher kein reiner Diffusionsstrom, denn nur ein Bruchteil der die Elektrodenoberfläche erreichenden Polysulfidionen wird wirklich reduziert; $c^{\circ}{}_{S^{=}{}_x}$ wird daher niemals Null.

Für den dissoziierenden Anteil gilt in summa der Reduktionsvorgang (16), durch den $c^{\circ}{}_{S^{=}{}_{x-1}}$ und $c^{\circ}{}_{S^{=}}$ über die Gleichgewichtskonzentration erhöht werden. Die entstandenen Reaktionsprodukte wirken daher für abgespaltene Schwefelatome als Akzeptoren und entziehen diese der Reduktion; mit anderen Worten: das Gleichgewicht an der Elektrodenoberfläche wird durch die Reduktionsprodukte zugunsten einer kleineren Schwefelkonzentration verschoben. Außerdem wird $c^{\circ}{}_{S^{=}{}_{x-1}}$ größer als in der Umgebung, weshalb das nach (14) gebildete $S^{=}{}_{x-1}$, das ja eine größere mittlere Lebensdauer als T_1 besitzt, sehr bald aus dem Reduktionsraum abwandert und dadurch einer weiteren Reduktion entgeht.

Auf Grund der vorhergehenden Überlegungen ist es verständlich, daß im Durchschnitt je vorhandenem $S^{=}{}_x$-Ion *weniger* als *ein* Schwefelatom der Reduktion zur Verfügung steht und somit Lösungen verschiedenen mittleren Sulfurierungsgrades gleiche Stufenhöhen aufweisen können. Der Elektronenumsatz für jedes eingewogene Na_2S_x-Molekül muß *kleiner als 2* sein; das heißt, die Berechnung von n unter Verwendung des Diffusionskoeffizienten für das Sulfidion ist nicht statthaft (vgl. S. 1377). Die Wanderung der reduzierbaren Gleichgewichtskomponente muß also *schneller* erfolgen als die Diffusion der Sulfid- bzw. Polysulfidionen.

Für den freien Schwefel läßt sich diese schnelle Wanderung folgendermaßen verstehen: Durch den Reduktionsvorgang ist die nähere Umgebung der Elektrode relativ ärmer an *höheren* Polysulfiden als das Innere der Lösung. Dem Konzentrationsgefälle in der Diffusionsschicht ist also ein *Gefälle des mittleren Sulfurierungsgrades* überlagert. Wie sich leicht einsehen läßt, wird dadurch die Wanderungsgeschwindigkeit der Schwefelatome zusätzlich erhöht; sie wandern in Form aufeinanderfolgender Anlagerungen und Abspaltungen — nach Art der Protonensprungreaktion — über die verschiedenen Polysulfid- bzw. Sulfidionen von Orten höherer Sulfurierung — das heißt aus der *Lösung* — zu solchen niederer — das heißt zum *Reduktionsraum*.

Es bleibt nun noch der stufenerniedrigende Einfluß der Sulfid- und Sulfitionen zu erklären. Wie bereits erwähnt, ist die Stufenhöhe bestimmt durch die Diffusionsgeschwindigkeit des maßgebenden Komplexes zur Elektrode, die seiner Konzentration in der Lösung proportional ist, und durch die Einstellungsgeschwindigkeit des jeweiligen Komplexgleichgewichtes. Die Reaktionsgeschwindigkeit eines Systems wird dabei um so kleiner werden, je mehr es sich seiner Gleichgewichtslage nähert. Durch die Zugabe von Na_2S wird die Lage der Gleichgewichtskette (14) nach links verschoben, also zuungunsten von c_S. Dadurch wird die Tendenz, nach Entfernung des Schwefels durch den Elektrodenvorgang (15) das Gleichgewicht wieder einzustellen, vermindert und die Stufenhöhe wird sinken.

Da anderseits aus der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Lage des Gleichgewichtes geschlossen werden kann, ist aus dem polarographischen Verhalten der Polysulfidlösungen zu folgern, daß die Gleichgewichtskonzentration c_S für Lösungen mit verschiedenem mittlerem Sulfurierungsgrad größenordnungsmäßig gleich bleibt. Dies steht in Übereinstimmung mit den von *Küster*[5] aus Potentialmessungen berechneten Ergebnissen (siehe S. 1378).

Die stufenerniedrigende Wirkung der *Sulfid*ionen ist als solche daher nicht auffallend. Eher könnte dies für den Umstand gelten, daß sich die Konzentration an freiem Schwefel nach einer so starken Beanspruchung des Gleichgewichtssystems nur so wenig verändert; denn mit einem einzigen Na_2S-Kristall wurden der Lösung Sulfidionen in zirka 100fachem Überschuß zugesetzt (vgl. Mitt. II[2], Tabelle 4), womit sich der mittlere Sulfurierungsgrad der Disulfidlösungen auf zirka 1,01 verminderte. *Sulfit* war in den untersuchten Lösungen (vgl. Mitt. I[1], Tabelle 5) ebenfalls in etwa 100facher Konzentration enthalten; seine Wirkung erklärt sich analog durch eine Verschiebung der Gleichgewichtslage. c_S ist nicht mehr allein durch Gl. (2) bestimmt, sondern es ist noch das Gleichgewicht

$$SO_3^{=} + S \rightarrow S_2O_3^{=}$$

zu berücksichtigen.

Zusammenfassung.

Natriumtetrasulfidlösungen verhalten sich an der Quecksilber-Tropfelektrode wie Natriumdisulfidlösungen; die Stufenhöhen äquimolarer Lösungen sind vergleichbar. Das Maximum beruht auf der Reduktion von freiem Schwefel; es ist auf einen ungleichmäßigen Adsorptionsfilm von Sulfidionen am Quecksilbertropfen zurückzuführen und zeigt bereits die geringsten Spuren freien Schwefels an. Aus der anodischen Stufe von Monosulfidlösungen wurde der Diffusionskoeffizient

des Sulfidions in 2 n NaOH berechnet. Die bei — 0,58 V liegende anodische Welle von Disulfidlösungen beruht gleichfalls auf der Bildung von HgS (nach vorhergehender Dissoziation der Polysulfidionen). Die getrennten anodischen Wellen deuten eine langsame Dissoziation der Polysulfidkomplexe an. Der kathodischen Polysulfidstufe liegt die Reduktion von Schwefel zugrunde. Die Gleichheit der Stufenhöhen äquimolarer Di- bzw. Tetrasulfidlösungen kann ebenfalls mit der langsamen Dissoziation der Polysulfidkomplexe erklärt werden.

Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* und Frau Dr. *N. Konopik* danke ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für ihre hilfreiche Unterstützung bei deren Ausarbeitung.

Das Verhalten von Schlippeschem Salz an der Quecksilber-Tropfkathode.

Von

E. Werner und N. Konopik.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Über die Reduzierbarkeit von in Natronlauge gelöstem *Schlippe*schem Salz (Sch. S.) an der Hg-Tropfkathode haben wir bereits kurz berichtet[1]. Zur Klärung des der Stufe zugrunde liegenden Reduktionsvorganges war schon damals Natrium*di*sulfid als Schwefelkomplex *ohne* Hetero-Zentralatom untersucht worden, das sich ebenfalls als polarographisch wirksam erwiesen hatte. Form und Lage der Disulfidstufen, verglichen mit den beim Sch. S. erhaltenen, ließen einen ähnlichen Reduktionsvorgang vermuten. Eingehende Studien über das Verhalten von Polysulfiden an der Hg-Tropfkathode haben zur Aufklärung der diesbezüglichen Reaktionsmechanismen geführt[2, 3, 4]. Analoge Untersuchungen an Sch. S. zeigten jedoch, daß seiner Welle ein besonderer Reduktionsvorgang zugrunde liegt. Im folgenden sollen die früheren Angaben über die Stufe des Sch. S. ergänzt bzw. erweitert werden.

Experimentelles.

Für die Untersuchung stand ein von *R. Fiala*[5] dargestelltes Präparat zur Verfügung, das durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Da die Kristalle im Exsikkator über $CaCl_2$ verwittern, wurden sie in einem gut verschlossenen Pulverglas aufbewahrt.

Analyse. Es waren 4 Einwaagen erforderlich. — Der Na-Gehalt wurde

---

[1] *N. Konopik* und *E. Werner*, Mh. Chem. **81**, 1159 (1950).
[2] *E. Werner* und *N. Konopik*, Mh. Chem. **83**, 599 (1952).
[3] *N. Konopik* und *E. Werner*, Mh. Chem. **83**, 1187 (1952).
[4] *E. Werner*, Mh. Chem. **83**, 1369 (1952).
[5] *R. Fiala*, Dissertation Universität Wien, 1949.

nach Abrauchen mit HCl im Al-Block durch Titration des gebildeten NaCl mit $AgNO_3$ und Dichlorfluoreszein als Indikator ermittelt[6]. — Zur Bestimmung von Sb wurde mit konz. H_2SO_4 abgeraucht, mit Wasser und HCl aufgenommen und mit $KMnO_4$ titriert[7]. — Der Gehalt an Sulfidschwefel wurde durch Oxydation mit überschüssigem Jod und Rücktitration mit Thiosulfat gefunden[7]. — Um den Gesamtschwefel zu bestimmen, wurde in alkalischer Lösung mit Hypobromit oxydiert und das überschüssige Brom als Jod mit Thiosulfat ermittelt[7]. Hierbei geht die Oxydation bis zur Stufe des Sulfats und man findet, bei Berücksichtigung des bereits bekannten Sulfidschwefelgehaltes, 4 S-Atome für 1 Sb-Atom.

	Na	Sb	Sulfid-S	Gesamt-S	H_2O (Diff. auf 100%)
Gew.-% gef. (Mittel)	14,34	25,23	20,16	26,25	34,18
Ber. für $Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O$.	14,34	25,30	20,00	26,66	33,70

Verwendete Lösungen: Für jede Meßreihe wurde die konzentrierteste Lösung durch Einwaage hergestellt, ihr Sb-Gehalt durch Titration getestet und die kleineren Konzentrationen durch Verdünnen erhalten. Die Lösungen waren verhältnismäßig beständig; so zeigte eine 1,32 mmol Sch. S.-Lösung in 4 n Na_2CO_3 einmal sofort polarographiert, sodann 7 Stdn. stehengelassen — sei es im verschlossenen Meßkolben oder offen an der Luft oder über Hg an der Luft — und neuerlich aufgenommen, praktisch keine Abnahme der Diffusionsstromhöhe. Lösungen, die mehr als 10 Stdn. gestanden hatten, wurden nicht mehr verwendet, da der Diffusionsstrom nach einem Tag bereits merklich abnahm.

Apparatur: Bezüglich aller Einzelheiten wird auf Fußnote 2 verwiesen.

1. Aufnahmen in NaOH.

Sch. S. gibt in NaOH größerer Konzentration als 1,3 n eine wohl ausgeprägte Stufe (Abb. 1). Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ liegt bei zirka — 1,4 V und verschiebt sich mit steigender Sch. S.-Konzentration zu negativeren Potentialwerten[8] (vgl. Tabelle 1). Der Welle geht bei etwa — 0,9 V ein kleiner Maximumzacken voraus, der durch dieselben Zusätze wie das Maximum der Polysulfidlösungen unterdrückt werden kann, nämlich durch Campher, Na_2S, Methylrot und Thymolblau. Gelatine ist — im Gegensatz zur Aussage in Fußnote 1 — praktisch unwirksam. Die Stufe erstreckt sich über ein zu großes Potentialbereich,

[6] *N. Konopik* und *R. Fiala*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 10 (1949).

[7] *N. Konopik* und *R. Fiala*, Mh. Chem. **81**, 497 (1950).

[8] In der 1. Mitt. (siehe Fußnote 1), S. 1160 und Fußnote 2 findet sich die entgegengesetzte Angabe, die sich auf *Bodenquecksilber* als Bezugselektrode bezieht und so auch zu Recht besteht. Da konz. Sch. S.-Lösungen *sehr viel* negativere Bodenpotentiale als verdünntere bewirken, erscheinen die Stufen konz. Lösungen, gegen Bodenquecksilber aufgenommen, bei positiveren Potentialwerten. — In dieser Arbeit beziehen sich *alle* Potentialangaben auf die *ges. Kalomelelektrode.*

um nach der *Nernst*schen Gleichung ausgewertet werden zu können [vgl. Gl. (5), S. 1395]; das heißt der der Reduktion zugrunde liegende Vorgang ist als irreversibel anzusehen. Die Stufenhöhe ist zwischen 0,5 und 5 mmol der Konzentration an Sch. S. proportional (Tabelle 1 und Abb. 2). Bei größeren Konzentrationen wird die Stufe auseinandergezogen und zu niedrig. Erhöhung der Laugenkonzentration auf 2,4 n ändert nichts Wesentliches an Wellenform, Stufenhöhe und $E_{1/2}$. In 10 n NaOH ist Sch. S. nur mehr schwer löslich; die Aufnahme der ges. Lösung (zirka 0,1 mmol) wies ein $E_{1/2}$ von $-1{,}21$ V auf; die Stufe zeigte kein vorangehendes Maximum. Erniedrigung der Laugenkonzentration auf etwa 1 n verschiebt die Stufe zu negativeren Potentialwerten; an Stelle des sonst wohl

Tabelle 1.

Pol.	$c_{\text{Sch. S}}$ (mmol)	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)
32/4	9,8	1920	— 1,54
35/1	5,03	1040	— 1,43
32/5	2,47	517	— 1,38
35/2	1,01	235	— 1,35
35/3	0,503	104	— 1,33

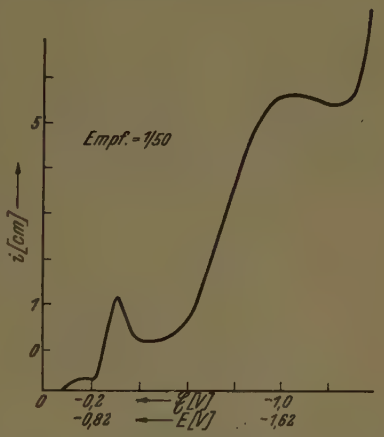


Abb. 1. Stufe von 1,0 mmol Sch. S. in 2 n NaOH. Die obere Potentialskala E bezieht sich auf die experimentell benützte Cd, Hg; ges. $CdSO_4$-Bezugselektrode; die untere gilt gegen ges. K. E.

ausgebildeten Diffusionsstromplateaus ist dann nur noch ein mehr oder weniger deutlicher Knick knapp vor dem Stromanstieg des Grundelektrolyten zu beobachten.

2. Einfluß des Grundelektrolyten auf die Sch. S.-Stufe.

Die mit NaOH verschiedener Normalität erhaltenen Ergebnisse ließen eine pH-Abhängigkeit der Welle vermuten. Dies ist jedoch, wie aus Tabelle 2 hervorgeht, nicht der Fall. *Der Grenz-pH-Wert ist demnach nur durch die Beständigkeit des in dem verwendeten Grundelektrolyten gelösten Salzes gegeben.* So zersetzt sich Sch. S. in Acetatpufferlösungen (pH = 4,65) und in Phosphatpuffergemischen, deren pH 5,9 beträgt, bereits vollständig. In Neutralsalzlösungen ist Sch. S. im allgemeinen löslich, doch tritt in verd. Grundelektrolyten teilweise Zersetzung ein (über einer Lösung in 0,1 n NaCl war z. B. deutlich H_2S-Geruch wahrnehmbar). Bei der polarographischen Aufnahme erhält man mehr oder weniger gut ausgebildete Stufen. Das der Welle vorangehende Maximum

Tabelle 2.

Pol.	Grundlösung	pH	$c_{Sch.\ S.}$ (mmol)	$E_{1/2}$ (V)
35/2	2 n NaOH.....	14,3	1,01	— 1,35
55/5	2 n Na_2CO_3.....	12,0	1,06	— 1,30
54/4	2 n NaCl.....	7,0	1,10	— 1,34
56/5	0,1 n Na_2CO_3	12,0	0,76	— 1,57
62/3	0,15 m Na_2HPO_4.	8,0	1,04	— 1,56
56/2	0,1 n NaCl	7,0	1,29	— 1,58

übersteigt in diesen Lösungen die Stufenhöhe oft recht beträchtlich und ähnelt darin dem Maximum von Polysulfidlösungen in NaCl-NaOH-Gemischen[2]. Es liegt bei — 0,93 V und läßt sich durch die bereits angeführten Substanzen dämpfen.

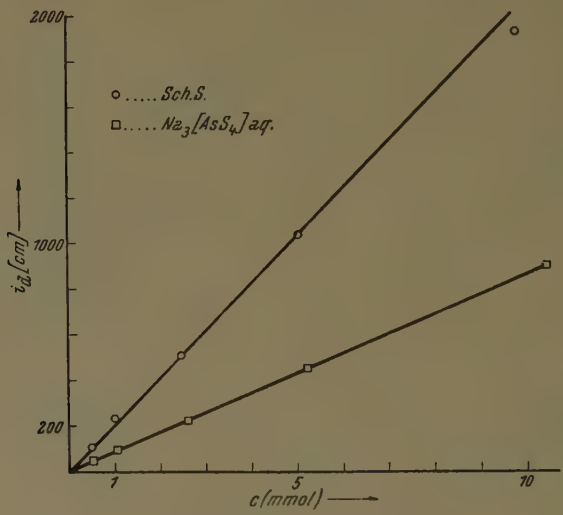


Abb. 2. Stufenhöhe in Abhängigkeit von der Konzentration in 2 n NaOH.

Aus Tabelle 2 ist deutlich ersichtlich, daß das Halbstufenpotential zwar nicht vom pH-Wert des Grundelektrolyten, wohl aber von dessen *Kationenkonzentration* abhängt. Tabelle 3 zeigt, daß auch die *Wertigkeit* der Kationen von Bedeutung ist. Mit steigender Kationenkonzentration der Lösung wird $E_{1/2}$ zu weniger negativen Potentialen verschoben — ein weiterer Beweis für die Irreversibilität des der Stufe zugrunde liegenden Vorganges. Als besonders geeignete Grundelektrolyte, in denen gut ausgebildete Stufen erhalten werden konnten, erwiesen sich NaCl- und Na_2CO_3-Lösungen, wobei in letzteren sehr hohe Maxima auftreten. In anderen Grundlösungen, z. B. in 0,15 m Na_2HPO_4 und in 2 n LiC

sind die Wellen wegen des häufig unregelmäßigen Diffusionsstromes nur schwierig auszuwerten. In einem Gemisch von 0,5 n NH_3 und 0,5 n NH_4Cl wird die Welle so weit nach links verschoben, daß ihr Beginn bereits in das Gebiet des Maximums fällt, das in diesem Medium ziemlich breit ist. Auf Zusatz von wenig Campher wird das Maximum verkleinert und die vollständige Welle, deren $E_{1/2}$ bei — 1,17 V liegt, kommt zum Vorschein (Abb. 3).

Als *Grundelektrolyt mit mehrwertigem Kation* erwies sich nur 0,2 m $Ba(OH)_2$ als geeignet, das die $E_{1/2}$-Werte zu wesentlich positiveren Potentialen verschiebt. In ges. $Ca(OH)_2$ erhält man wohl eine gut ausgebildete Welle, der ein Maximum mit halber Stufenhöhe vorangeht, doch ist die Löslichkeit von $Ca(OH)_2$ offenbar zu gering, um den Einfluß der Wertigkeit zu zeigen. Ein Übergang zu Leitsalzlösungen mit 3wertigem Kation war nicht möglich, da diese entweder infolge Hydrolyse ein zu geringes pH haben oder aber sich mit Sch. S. zu gefärbten Niederschlägen umsetzen. Tief gefärbte schwer lösliche Salze der Thioantimonsäure sind bekannt[9].

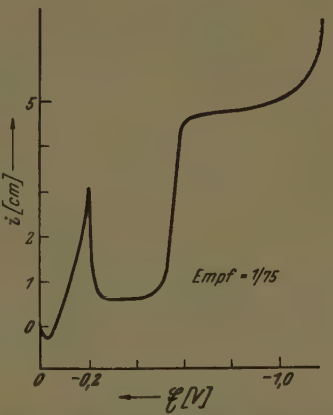


Abb. 3. Stufe von 1,13 mmol Sch. S. in 0,5 n NH_3 und 0,5 n NH_4Cl; 0,02% Campher.

Die *Wertigkeit des Anions der Grundlösung* hat auf das Halbstufenpotential der Welle *keinen* Einfluß. Verwendet wurden folgende Leitsalzlösungen: 0,15 m K_2SO_4; 0,3 m Na_3PO_4; 0,5 m $K_4[Fe(CN)_6]$; 2 m Na_2CO_3 und 1 m Na_2S. In allen Lösungen, mit Ausnahme der von Na_2S, gibt Sch. S. wohl

Tabelle 3.

Pol.	Grundlösung	$c_{Sch.\ S.}$ (mmol)	$E_{1/2}$ (V)
54/4	2 n NaCl	1,10	— 1,34
54/8	0,5 n NaCl	1,08	— 1,49
56/2	0,1 n NaCl	1,29	— 1,58
55/5	2 n Na_2CO_3	1,06	— 1,30
56/5	0,1 n Na_2CO_3	0,76	— 1,57
59/8	0,5 n NH_3; 0,5 n NH_4Cl	1,17	— 1,20
77/6	0,5 n NH_3; 0,5 n NH_4Cl; 0,02% Campher	1,13	— 1,17
57/2	Ges. $Ca(OH)_2$	0,82	— 1,41
57/7	0,2 m $Ba(OH)_2$	1,07	— 1,24

[9] a) *F. Kirchhof*, Z. anorg. allg. Chem. **112**, 68 (1920). — b) *A. Langans*, Z. analyt. Chem. **60**, 91 (1921).

ausgeprägte Stufen mit sehr gut entwickeltem Diffusionsstrom. Die Stufenhöhe in den einzelnen Lösungen ist oft sehr verschieden, doch wurde diese Erscheinung nicht weiter untersucht. In Na_2S als Grundelektrolyt erhält man keinen gut ausgebildeten und horizontal verlaufenden Diffusionsstrom, sondern dieser steigt allmählich unter einem Winkel von zirka 40° an, so daß die Welle zu einem Knick deformiert wird.

3. Zur Deutung der Sch. S.-Stufe.

a) Schwefel als reduzierbarer Bestandteil.

Aus dem Auftreten eines Schwefelmaximums bei —0,9 V muß man schließen, daß Sch. S.-Lösungen endliche, wenn auch unter Umständen sehr geringe Mengen *elementaren Schwefels* enthalten, die nur durch Dissoziation aus dem Thioantimonation entstanden sein können. Dieser Schwefel ist im Komplex entweder koordinativ an das Zentralatom oder auch polysulfidartig an einen Sulfidschwefel gebunden anzunehmen. Besonders im zweiten Falle wäre eine relativ leichte Abspaltbarkeit eines S-Atoms und damit eine den Polysulfiden analoge Welle zu erwarten. Wie bereits mitgeteilt[1], gibt das dem Sch. S. analoge Natriumthioarsenat in NaOH an der Hg-Tropfkathode gleichartige Stufen (Abb. 2 und 4). Da aber weder 3- noch 5wertiges Arsen, unter gleichen Bedingungen aufgenommen, reduzierbar ist, war es naheliegend, die beobachtete Stufe dem Schwefel zuzuschreiben.

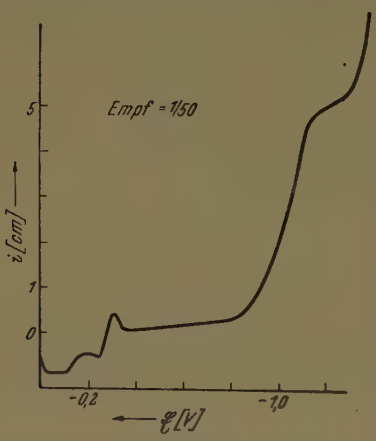


Abb. 4. Stufe von 2,61 mmol Natriumthioarsenat in 2 n NaOH.

Um die Abspaltbarkeit von Schwefel aus verschiedenen S-haltigen Anionen zu prüfen, wurden Kristalle von Disulfid, von Sch. S. sowie von Thioarsenat 75 Min. mit siedendem Pyridin extrahiert, der Pyridinextrakt nach *G. Proske*[10] mit einer Acetatpufferlösung versetzt und der S-Gehalt polarographisch bestimmt. Aus den beiden Thiosalzen konnten im Gegensatz zu Disulfid nur sehr geringe Mengen Schwefel, kaum oberhalb der sicheren Erfassungsgrenze, mit Pyridin entfernt werden (Tabelle 4). Dieser liegt somit in diesen Komplexen *wesentlich fester* gebunden vor — was für *koordinative* Bindung an das Zentralatom spricht —, und eine auf S zurückgehende Stufe wäre daher erst bei einem

[10] Angew. Chem. **53**, 550 (1940); **59**, 122 (1947).

negativeren Potential als dem der Polysulfidwelle zu erwarten. Die Sch. S.-Stufe kann daher nicht dem Schwefel zugeordnet werden.

b) Antimon als reduzierbarer Bestandteil.

Die Annahme koordinativ gebundenen neutralen Schwefels bedeutet gleichzeitig, *daß in Sch. S.-Lösungen 3wertiges Antimon vorliegt.* Dies ist offenbar nicht ungewöhnlich, da Sb gegenüber S nur selten 5wertig auftritt. So hat reines Sb_2S_5 einen sehr beschränkten Existenzbereich und kann nur unter ganz bestimmten Bedingungen aus Sb(V)-haltigen Lösungen abgeschieden werden[11]. In bezug auf die Thiosalze von Sb(V) schrieb *Kirchhof*[9a] bereits im Jahre 1920: „Die Thioantimonate ergeben sich somit als teilweise Polysulfide des 3wertigen und nicht, wie bisher angenommen wurde, als einfache Sulfide des 5wertigen Antimons."

Tabelle 4.

Salz	% Gesamt-S im Extrakt
Na_2S_2	46,47
$Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O$	0,04
$Na_3AsS_4 \cdot 8\,H_2O$	0,9

Da Stufenhöhe und Halbstufenpotential vom pH der Lösung unabhängig sind, kann es sich nicht um eine durch die gleichzeitige Anwesenheit von SH-Gruppen und Sb verursachte katalytische Wasserstoffwelle handeln[12].

Die polarographische Stufe von Sch. S.-Lösungen ist daher der direkten Reduktion von 3wertigem Sb zuzuschreiben. In dieser Auffassung wurden wir durch die bereits mitgeteilte Beobachtung[1] bestärkt, daß Sb_2O_3 und Sch. S. — in an Sb äquivalenten Konzentrationen in NaOH gelöst — gleiche Stufenhöhen besitzen (vgl. Abb. 5). Dieser Befund ist allerdings nicht spezifisch, da bei manchen 3wertigen Sb-Verbindungen infolge der verschiedenen Diffusions- und Dissoziationsgeschwindigkeiten der Komplexe eine solche Gleichheit nicht besteht.

Auf Grund dieser Überlegungen kann man für das Thioantimonation grundsätzlich folgende Dissoziation annehmen:

$$[SbS_4]^{3-} \rightleftarrows Sb^{3+} + S + 3\,S^{=}. \qquad (1)$$

Damit soll nichts darüber ausgesagt werden, ob und inwieweit neben diesem Gleichgewicht noch andere Vorgänge verlaufen. Durch das

---

[11] *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. Antimon, S. 534, Syst.-Nr. 18, Teil B/3. Clausthal-Zellerfeld. 1949.

[12] Solche Wellen sind in Lösungen von Eiweißstoffen, die SH-Gruppen enthalten, und besonders am Beispiel des Cysteins untersucht worden; sie werden dort durch Co-Ionen hervorgerufen. Der Diffusionsstrom ist der Metallionenkonzentration proportional (*I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, Polarography, Int. Publ. Inc., N. Y., 1946, S. 405).

Dissoziationsgleichgewicht (1) werden in gleicher Menge 3wertiges Sb und freier Schwefel gebildet; da aber das — auf die Normal-H_2/H^+-Elektrode bezogene — Normalpotential Sb/Sb^{3+} mit $+0{,}25$ V viel positiver als das des Schwefels ($-0{,}49$ V) liegt, muß auch die Antimonstufe bei einem positiveren Potential aufscheinen. Das Polarogramm des Sch. S. zeigt jedoch nur eine einzige Welle, die daher folgerichtig nur dem 3wertigen Sb zugeschrieben werden kann, während die Reduktion des freien Schwefels erst bei zirka $-2{,}1$ V zu erwarten wäre. Dies ist in Übereinstimmung mit der aus den Extraktionsversuchen gezogenen Schlußfolgerung, daß eine eventuelle Schwefelstufe des Sch. S. negativer als bei den Polysulfiden liegen müsse.

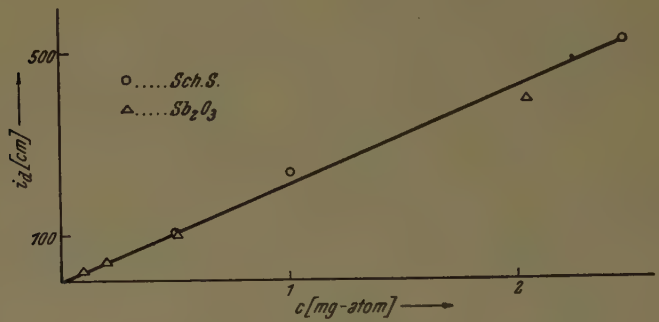


Abb. 5. Vergleich der Stufenhöhen von Sch. S. und Sb_2O_3.

Ist die Auffassung, daß die Stufe des Sch. S. auf eine Reduktion von 3wertigem Sb zurückgeht, richtig, dann müssen je Sch. S.-Molekül drei Elektronen umgesetzt werden. Dies wurde durch Bestimmung des molekularen Elektronenumsatzes nach der Methode von *G. A. Gilbert* und *E. K. Rideal*[13] überprüft und bestätigt.

Die Methode beruht darauf, daß bei Verwendung genügend kleiner Lösungsvolumina die an der Tropfelektrode reduzierten Substanzmengen bereits eine merkliche Abnahme der Konzentration der Lösung an reduzierbarer Substanz bewirken. Sie besitzt den Vorteil, daß keine eigene Einrichtung benötigt wird, daß vielmehr mit der gewöhnlichen polarographischen Apparatur gearbeitet werden kann. An die Stelle der sonst verwendeten Elektrolysenzelle tritt ein Glasröhrchen (innerer Durchmesser zirka 7 mm), das mit seinem unteren Ende in Hg taucht, welches sich am Boden einer Kristallisierschale befindet. Dadurch wird erreicht, daß das Niveau des Bodenquecksilbers, das als Anode dient, auch nach mehrstündiger Elektrolyse praktisch unverändert bleibt. Das obere Ende des Glasrohres steckt in einem durchbohrten Gummistopfen, der mit einer Klammer festgehalten wird. In dieses Röhrchen wurde, mittels einer aus einem Kapillarrohr selbst ver-

[13] Trans. Faraday Soc. 47, 396 (1951).

fertigten und geeichten Pipette, ein genau abgemessenes Volumen der Lösung gefüllt und durch ein feines Haarröhrchen zirka 3 Min. lang N_2 durchgeleitet. Dann wurde die Kapillare in das Röhrchen eingeführt und so befestigt, daß sie, ohne die Wand zu berühren, frei in der Lösung schwebte. Nun wurde ein Polarogramm der Lösung aufgenommen, anschließend die Lösung im Potentialbereich des Diffusionsstromplateaus der erhaltenen Welle elektrolysiert und in verschiedenen Zeitabständen die Abnahme der Stufenhöhe durch polarographische Aufnahmen bestimmt. Bei der Auswertung der Meßergebnisse ist zu beachten, daß die Elektrolyse während der Registrierung der polarographischen Kurve unterbrochen werden muß; die Elektrolysendauer t ist daher um diesen Betrag zu korrigieren. Die Berechnung des molekularen Elektronenumsatzes n erfolgt nach

$$d\,(\log i_d)/dt = -K_2/(2{,}3 \cdot n \cdot F \cdot v \cdot K_1)$$

(i_d ist die auf volle Galvanometerempfindlichkeit umgerechnete Stufenhöhe in beliebigen Einheiten, K_2 der einer Wellenhöhe von 1 cm entsprechende Diffusionsstrom in A [hier gleich $3{,}12 \cdot 10^{-8}$], v das Volumen der Lösung in Litern, F die *Faraday*-Konstante und K_1 die einer Wellenhöhe von 1 cm entsprechende Konzentration an reduzierbarer Substanz). Die Tropfzeit in 1 n NaOH betrug 4,65 Sek., woraus sich $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1{,}693\ mg^{2/3} \cdot sec.^{-1/2}$ berechnet. In einer 0,2 n NaCl-Lösung, die als Grundelektrolyt für $CdSO_4$ verwendet wurde, war $t = 3{,}72$ Sek. und $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ somit $1{,}594\ mg^{2/3} \cdot sec^{-1/2}$.

Die Methode wurde an $CdSO_4$ in 0,2 n NaCl getestet, wobei für n gleich 1,84 gefunden wurde. Ein wichtiger und beachtlicher Unsicherheitsfaktor liegt darin, daß das gebildete und mit dem fallenden Tropfen zur Anode gelangte Reduktionsprodukt von dort wieder in Lösung gehen kann, wodurch die Abnahme der Stufenhöhe verringert und ein höherer Elektronenumsatz vorgetäuscht wird. Dies wurde an einer alkalischen Bleinitratlösung tatsächlich beobachtet. Nach länger dauernder Elektrolyse wird die Konzentrationsabnahme immer kleiner und strebt offenbar einem stationären Gleichgewichtswert zu, indem an der Kathode genau soviel Substanz abgeschieden als anodisch wieder aufgelöst wird. Aber auch bei Auswertung nur der beiden ersten Bleistufen erhält man einen erheblich zu hohen n-Wert, nämlich 3,40. Da auch in den anderen Fällen beobachtet wurde, daß die letzte Stufe relativ zu hohe Ergebnisse liefert, empfiehlt es sich, mit einer äußeren Bezugsanode zu arbeiten.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 verzeichnet. In Tabelle 6 ist zum Vergleich der für die Pb^{2+}- bzw. Cd^{2+}-Ionenlösung aus der *Ilkovič*-Gleichung ermittelte Elektronenumsatz mitangeführt.

Aus den Versuchen ergab sich, daß *bei der polarographischen Reduktion von Sch. S. drei Elektronen umgesetzt werden.*

Nach Beendigung der Versuche war an der Stelle, wo die Hg-Tropfen auffielen, ein *dunkelgrauer Fleck* zu sehen, der sich in 15%iger HNO_3 ($d = 1{,}09$) auflöste und daher kein HgS, sondern nur Antimon sein konnte. — Um die Abscheidung von Antimon direkt nachzuweisen,

Tabelle 5.

Pol.	Zusammensetzung der Lösung	T (° C)	i_d (cm)	log i_d	t (min)
133	2,05 mmol $CdSO_4$; 0,2 n NaCl	21,2	307	2,487	0
			262	2,418	30
			212	2,326	68
			160	2,204	127
134	1,69 mmol $Pb(NO_3)_2$; 2 n NaOH	20,8	280	2,447	0
			255	2,406	29
			218	2,338	97
			197	2,294	169
135	1,37 mmol Sch. S.; 2 n NaOH	21,8	371	2,569	0
			289	2,461	42
			189	2,276	126
			127	2,104	205
136	1,77 mmol Sch. S.; 2 n NaOH	21,5	550	2,740	0
			440	2,643	31
			368	2,566	58
			341	2,533	78

Tabelle 6.

Pol.	Substanz	Vol. (ml)	$D \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot sec^{-1}$)	$(i_d)^{25}$	$K_1 \cdot 10^6$	$\frac{d \log i_d}{dt} \cdot 10^5$	n
133	Cd^{2+}	0,306	—	—	6,67	3,77	1,84
133	Cd^{2+}	—	7,2	10,1	—	—	1,91
134	Pb^{2+}	0,30	—	—	6,04	2,42	3,20
134	Pb^{2+}	—	8,9	9,3	—	—	1,80
135	$[SbS_4]^{3-}$ ..	0,306	—	—	3,69	4,00	3,12
136	$[SbS_4]^{3-}$ ..	0,306	—	—	3,22	5,13	2,78

wurde eine Sch. S.-Lösung in einer nach *J. J. Lingane*[14a] und *R. Pasternak*[14b] gebauten Apparatur mit gerührter Hg-Kathode bei konstant gehaltenem Kathodenpotential (— 1,6 V) elektrolysiert.

Die durch die Elektrolysenzelle geflossene Strommenge war auffallend hoch und würde etwa einer 10-Elektronenreduktion entsprechen. Dieser Wert ist ganz unwahrscheinlich und stimmt auch mit dem polarographischen Verhalten nicht überein. Die Strommenge wurde sowohl durch ein in den Stromkreis geschaltetes Silbertitrationscoulometer bestimmt, als auch aus den in Intervallen von je 10 Min. abgelesenen Stromstärken annähernd berechnet. Vielleicht ist die Erklärung für die zu hohen Werte in folgendem zu suchen: Die Hg-Oberfläche hatte sich sehr bald mit einer dunkelgrauen Schicht überzogen und wurde trotz kräftiger Rührung nicht mehr blank. Wir hatten es daher nicht mehr mit einer reinen Hg-Elektrode zu tun, wodurch vermutlich die Überspannung des Wasserstoffs vermindert und dieser neben

[14] a) Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 147 (1944); Disc. Faraday Soc. **1**, 203 (1947). — b) Helv. chim. Acta **31**, 772 (1948).

Antimon abgeschieden wurde. Ein Aufsteigen von Gasblasen konnte allerdings wegen der starken Rührung nicht beobachtet werden.

Nach Abbruch der Reduktion wurde die reduzierte Lösung vom Kathodenquecksilber abgetrennt und sowohl Lösung als auch Quecksilber auf Sb untersucht. Die Lösung wurde mit konz. H_2SO_4 abgeraucht, etwa 2 n an HCl gemacht und nach Zugabe von KBr mit 0,01 n $KBrO_3$ amperometrisch titriert[15]. Nur noch 8,8% der eingesetzten Sb-Menge wurden in der Lösung gefunden. Das Kathodenquecksilber wurde mit 15%iger HNO_3 geschüttelt, die salpetersaure Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht, verdünnt und Sb_2S_3 nach üblichen Methoden abgetrennt. Dieses wurde wie die Lösung weiter verarbeitet und Antimon durch amperometrische Titration bestimmt[15]. 89,1% des eingesetzten Antimons wurden im Kathodenquecksilber wiedergefunden.

Für den der Sch. S.-Stufe zugrunde liegenden Vorgang ergeben sich somit die Gl. (1) bis (3):

$$[SbS_4]^{3-} = Sb^{3+} + S + 3\,S^{=} \qquad (1)$$

$$Sb^{3+} + 3\,e = Sb \qquad (2)$$

$$[SbS_4]^{3-} + 3\,e = Sb + S + 3\,S^{=} \qquad (3)$$

Daraus folgt für das Potential der Tropfelektrode, wenn die Aktivität des abgeschiedenen Antimons (praktisch unlöslich in Hg) als konstant angesehen wird:

$$E_{\text{T. E.}} = E^\circ - 0{,}020 \cdot \log \frac{(c^\circ_{S^=})^3 \cdot c^\circ_S}{c^\circ_{\text{Sch. S.}}}. \qquad (4)$$

E° ist das Normalpotential von Reaktion (3), in dem die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation (1) bereits enthalten ist, und $c^\circ_{\text{Sch. S.}}$ ist die Konzentration des Thioantimonations an der Tropfenoberfläche. Nach den üblichen Überlegungen ergibt sich:

$$c^\circ_{\text{Sch. S.}} = (i_d - i)/k;$$
$$c^\circ_{S^=} = c_{S^=} + 3\,i/k_1;$$
$$c^\circ_S = c_S + i/k_2.$$

$c_{S^=}$ und c_S sind die im Gleichgewicht im Inneren der Lösung vorhandenen Konzentrationen an Sulfidion und freiem Schwefel; sie sind verschwindend klein und können daher vernachlässigt werden. In (4) eingesetzt, erhält man nun:

$$E_{\text{T. E.}} = E^\circ - 0{,}020 \cdot \log \frac{3\,k}{k_1 \cdot k_2} - 0{,}020 \cdot \log \frac{i^3}{(i_d - i)}. \qquad (5)$$

Daraus ergibt sich für $E_{1/2}$ mit $i = i_d/2$, wenn man die konstanten Glieder zu E°_1 zusammenfaßt:

$$E_{1/2} = E^\circ_1 - 0{,}020 \cdot \log (i_d/2). \qquad (6)$$

[15] Die Titrationen wurden nach Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 205 (1951) in dankenswerter Weise von *K. Szlaczka* ausgeführt.

In einem Gemisch aus 0,5 n NH_3 und 0,5 n NH_4Cl gibt Sch. S. (nach Zusatz von etwas Campher) eine gut ausgebildete *steile* Stufe, deren $E_{1/2}$ *positiver* als in allen anderen untersuchten Grundlösungen liegt (siehe S. 1389). Es ist daher anzunehmen, daß der Reduktionsvorgang in diesem Medium am ehesten reversibel verläuft. Um dies zu prüfen, wurde für die in Abb. 3 wiedergegebene Stufe in einem Diagramm E gegen log $\frac{i^2}{(i_d - i)}$ aufgetragen[16]. Man erhält eine Gerade, deren Steigung 30 mV beträgt; das heißt, auch in diesem Medium ist der Bruttoelektrodenvorgang (3) noch als irreversibel anzusehen. Die Berechnung des Halbstufenpotentials erfolgte jedoch unter der Voraussetzung, daß der Gesamtvorgang reversibel verläuft und kann daher nur qualitativ richtig sein. Immerhin ergibt sie mit steigender Sch. S.-Konzentration eine Verschiebung der Welle zu negativeren Potentialen, was mit den experimentellen Ergebnissen im Einklang steht. Das der Stufe vorausgehende Maximum wird wie bei den Polysulfidlösungen durch freien Schwefel verursacht. Nachdem in Lösungen von Sch. S. aber wesentlich weniger Schwefel im Gleichgewicht vorhanden ist als etwa in Na_2S_2-Lösungen, ist auch das Maximum viel niedriger.

Die Ergebnisse der polarographischen Untersuchung von *Schlippe*schem Salz zeigen, daß man über die Wertigkeit von Zentralatomen in Schwefel enthaltenden Komplexen zunächst nichts aussagen kann. So läßt z. B. die jodometrische Bestimmung des Sulfidschwefels (siehe S. 1386), nach der im Sch. S. je Sb-Atom nur 3 Sulfidschwefel gefunden werden, keine Entscheidung darüber zu, ob dabei Sb(V) aus KJ-Lösung 2 J in Freiheit setzt und so einen geringeren Jodverbrauch vortäuscht oder ob das Thioantimonation 3wertiges Antimon und tatsächlich nur 3 Sulfidschwefel enthält. Im festen Zustand sind, wie vor kurzem ausgeführte röntgenographische Untersuchungen gezeigt haben[17], alle 4 S-Atome gleichwertig. Ob beim Übergang des Ions vom Kristall in die Lösung ein *innerer Redoxvorgang* im Ion:

$$[Sb^{+5}\,(S^{-2}{}_4]^{-3} \rightleftharpoons [Sb^{+3}\,(S^{-2})_3\,S^{\circ}]^{-3}$$

stattfindet, wäre vielleicht durch Untersuchung der Röntgenfluoreszenzstrahlung zu entscheiden, wie sie kürzlich von *A. Faessler* und *M. Goehring*[18] für Schwefelsauerstoffverbindungen herangezogen wurde. Man könnte damit sowohl die (mittlere) Wertigkeit des Antimons als auch die Wertigkeiten der S-Atome überprüfen. Sollten auch hierbei, wie

[16] In Fußnote 1, S. 1161, wurde in Unkenntnis des Reduktionsvorganges die reziproke Steigung aus einem E gegen log $i/(i_d - i)$-Diagramm ermittelt.

[17] *A. Grund* und *A. Preisinger*, Anz. Österr. Akad. Wiss., math.-naturw. Kl. **1951**, 42.

[18] Naturwiss. **39**, 169 (1952).

dies die Autoren an einigen Schwermetallpolysulfiden festgestellt haben, alle S-Atome gleichwertig gefunden werden, so müßte man wohl Resonanz zwischen mesomeren Strukturen der oben angedeuteten Art annehmen, an denen alle S-Atome in untereinander gleichartiger Weise teilhaben.

Wenn man also auch heute noch nicht in der Lage ist, exaktere Angaben zu machen, so hat es auf Grund unserer Ergebnisse doch zunächst nur formale Bedeutung, einem Zentralatom und damit auch den einzelnen Liganden in einem Schwefelkomplex bestimmte diskrete Valenzen zuzuordnen.

Zusammenfassung.

*Schlippe*sches Salz ist an der Quecksilber-Tropfelektrode reduzierbar; die Stufenhöhe ist der Konzentration in der Lösung proportional. Das Halbstufenpotential verschiebt sich mit steigender Sch. S.-Konzentration und abnehmender Kationenstärke der Lösung zu negativeren Potentialen; von der Wasserstoffionenkonzentration ist es unabhängig. Die Stromspannungskurve enthält das auf Anwesenheit von Schwefel beruhende Maximum. Experimentell konnte gezeigt werden, daß am Reduktionsvorgang je Formelumsatz drei Elektronen beteiligt sind. Ferner konnte elementares Antimon als Reduktionsprodukt analytisch bestimmt werden. Somit scheint bewiesen zu sein, daß in Lösungen von Sch. S. 3wertiges Antimon vorliegt.

Über die Reaktionsweise von Estern mit Pyridinhydrohalogeniden.

Von

D. Klamann.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 22. Sept. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Die Verseifungsreaktion der Carbonsäureester ist durch entsprechende Untersuchungen sichergestellt und verläuft derart, daß das zum alkoholischen Rest gehörige Sauerstoffatom nicht von seinem Alkylrest abgetrennt wird. Auf Grund dieser Reaktionsweise sind Carbonsäureester als Acylierungsmittel anzusehen[1].

Bei Sulfosäureestern liegen jedoch andere Verhältnisse vor. Nach den elektronentheoretischen Vorstellungen ist in der Sulfonylgruppe keine Doppelbindung vorhanden[2], so daß alle typischen Additionsreaktionen unmöglich sind. Die Trennung findet daher bei Sulfosäureestern nicht zwischen dem Schwefelatom und dem alkoholischen Sauerstoffatom statt, sondern unter Abspaltung des Alkylrestes[3]. Sulfosäureester sind daher häufig ausgezeichnete Alkylierungsmittel[4].

[1] Literatur hierzu vgl. z. B.: *W. Hückel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 386. 1940. — *E. Müller*, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 71, 148 u. 154. Berlin: Springer-Verlag. 1940. — *G. M. Schwab*, Handbuch der Katalyse, Bd. VII, 1. Hälfte, *H. Schmid*, Säure-Basen-Katalyse. — Nach dem gleichen Schema verläuft auch die alkalische Verseifung des Trimethylphosphats: *J. M. B. Herbert* und *E. Blumenthal*, Nature (London) **144**, 248 (1939).

[2] Literatur vgl. z. B.: *E. Müller*, l. c., S. 72 u. 153. — *W. Hückel*, l. c., S. 543. — *B. Eistert*, Tautomerie und Mesomerie, S. 123.

[3] Vgl. z. B.: *E. Müller*, l. c., S. 72. — *W. Hückel*, l. c., S. 388. — *B. Eistert*, Chemismus und Konstitution, Bd. I, S. 292 u. 294. Stuttgart: F. Enke-Verlag. 1948.

[4] Literatur und neuere Untersuchungen vgl. *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 594, 970 (1951). — *D. Klamann* und *F. Drahowzal*, ebenda **83**, 463 (1952). — *D. Klamann*, *G. Hofbauer* und *F. Drahowzal*, ebenda **83**, 870 (1952).

Gegenüber diesen Verseifungsreaktionen können Carbonsäureester mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren das entsprechende Alkylchlorid neben der freien Carbonsäure liefern[5] und γ-Lactone mit Kaliumcyanid bei hoher Temperatur γ-Cyancarbonsäuren bilden[6]. Die erste Reaktion ist jedoch oft nicht ganz eindeutig, da das Alkylhalogenid diesfalls auch in sekundärer Reaktion aus primär durch Verseifung gebildetem Alkohol entstanden sein könnte.

Anderseits sind Sulfosäureester von Phenolen und Mononitrophenolen im Gegensatz zu denen aliphatischer und cycloaliphatischer Alkohole im allgemeinen *keine* Alkylierungsmittel[7]. Erst die Sulfosäureester von Polynitrophenolen besitzen wieder einige Ähnlichkeit mit den letzteren und wirken in zahlreichen Fällen alkylierend[8].

Im Hinblick auf die genannten Unterschiede war Zweck der vorliegenden Arbeit, mit Hilfe einer Spaltreaktion einen näheren Einblick in das diesbezügliche Reaktionsverhalten von Carbon- und Sulfosäureestern aliphatischer Alkohole und der Phenole zu erhalten, da systematische Untersuchungen dieser Art bisher nicht bekannt sind.

Um auch im Falle der oftmals sehr reaktionsträgen Phenolester eine Umsetzung zu erzielen, wurden Pyridinhydrohalogenide zur Spaltung der genannten Ester herangezogen, da sich Pyridinhydrochlorid bei früheren Spaltungen, die den Anlaß zu den vorliegenden Untersuchungen gaben, außerordentlich reaktionsfähig erwiesen hatte, Alkohole unter den damals gegebenen Umständen aber nicht veränderte[9]. Erst bei höheren Temperaturen wurden aus Octyl- und Decylalkohol und Pyridinhydrochlorid neben Olefin und Dialkyläther unbedeutende Mengen Alkyl-

---

[5] Vgl. hierzu z. B.: *J. Houben*, Methoden der organischen Chemie, Bd. II, S. 532. Leipzig: G. Thieme. 1922. — *B. W. Tronow* und *N. Ch. Ssibgatullin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2850 (1929).

[6] Vgl. *J. Houben*, l. c., Bd. III, S. 505. 1923. — Über die abnormale Verseifung der labilen β-Lactone siehe *W. A. Cowdrey*, *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold*, *S. Masterman* und *A. D. Scott*, J. chem. Soc. London **1937**, 1263. — *A. R. Olson* und *R. J. Miller*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2687 (1938).

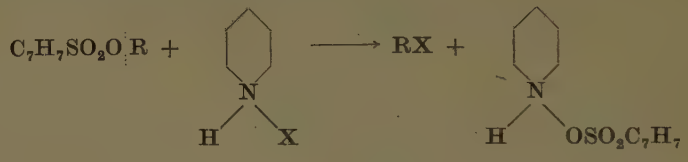
[7] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 588 (1951). — *D. Klamann* und *F. Drahowzal*, ebenda **83**, 464 (1952). — Nur in wenigen Fällen und unter energischen Bedingungen können o-Nitrophenylester (vor allem auf aromatische Amine) alkylierend wirken.

[8] *F. Ullmann* und Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1870, 3932, 3939 (1908); **44**, 3732 (1911). — *S. M. Sané* und *S. S. Joshi*, J. chem. Soc. London **1924**, 2481; J. Ind. chem. Soc. **5**, 299 (1928); **9**, 59 (1932). — *S. S. Joshi*, ebenda **10**, 677 (1933). — *K. Freudenberg* und *H. Hess*, Liebigs Ann. Chem. **448**, 121 (1926). — *W. Borsche* und *E. Feske*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 157 (1927). — *F. Bell*, J. chem. Soc. London **1931**, 609.

[9] *V. Prey*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1219 (1941); **75**, 350, 445 (1942). — *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 461, 472 (1951).

chlorid gebildet[10]. Da jedoch bei den hier berichteten Reaktionen in keinem Falle eine Bildung des betreffenden Dialkyläthers nachgewiesen werden konnte, ist ein Reaktionsmechanismus mit intermediär durch Verseifung auftretender Alkoholstufe nicht anzunehmen.

Sulfosäureester aliphatischer Alkohole reagierten in der Wärme sowohl mit geschmolzenen, wasserfreien Pyridinhydrohalogeniden als auch mit deren wäßrigen Lösungen innerhalb relativ kurzer Zeit praktisch quantitativ unter Bildung des entsprechenden Alkylhalogenids und der Sulfosäure bzw. deren Pyridinsalz (I).



I

(X = Cl, Br, J).

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwendung wäßriger Lösungen der Pyridinhydrohalogenide steigt in der Reihenfolge Hydrochlorid—Hydrobromid—Hydrojodid und dürfte (im Vergleich mit eigenen Versuchen mit konz. Salzsäure[4]) erheblich größer sein als die der Reaktion mit den Halogenwasserstoffsäuren allein.

Tabelle 1. Umsetzung von Sulfosäureestern aliphatischer Alkohole mit Pyridinhydrohalogeniden.

Einsatzmengen in Mol		Reaktions-		Laut Analyse gebildet % d. Th.[11]		n-Alkylhalogenid isoliert % d. Th.[11]
p-Toluolsulfonat	Pyridin · HX	Zeit Stdn.	Temperatur °C	Alkylhalogenid	Sulfosäure	
Äthyl 0,1	Pyridin·HCl 0,15 . .	6	200[12]	97,0	94,0	78,9
n-Butyl 0,1	Pyridin·HCl 0,16 . .	$2^1/_2$	200[12]	92,0	91,7	85,7
n-Butyl 0,1	Pyridin·HCl 0,16 . .	$2^1/_2$	200[12]	97,5	95,9	89,0
n-Butyl 0,1	Pyridin·HCl 0,15[13] .	5	Siedetemp.	102,5	—	65,2
n-Butyl 0,1	Pyridin·HBr 0,15[13] .	2	Siedetemp.	97,0	—	66,5
n-Butyl 0,1	Pyridin·HJ 0,15[13] .	40 Min.	Siedetemp.	95,0	—	79,4
n-Octyl 0,1	Pyridin·HCl 0,18[14] .	4	80	96,7	94,6	95,8

[10] *V. N. Setkina*, Izvest. Akad. Nauk. USSR, Otdel. Chim. Nauk. **1950**, 216; Chem. Abstr. **44**, 9337e (1950).

[11] Alle Prozentangaben beziehen sich auf eingesetzte Estermengen.

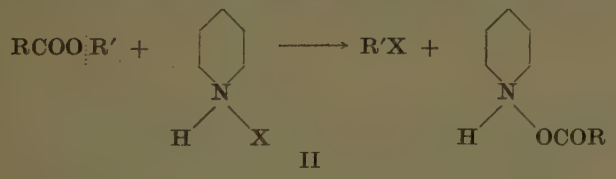
[12] Ölbadtemp.

[13] In wäßr. Lösung.

[14] In Chloroformlösung.

Da aus N-Methylpyridiniumchlorid durch Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur Methylchlorid abgespalten werden kann[15] und auch N-[3,5-Dinitrotolyl-2]- und -4]-pyridinium-p-toluolsulfonat mit 5 n HCl die entsprechenden Dinitrochlortoluole liefern[16], bestand die prinzipielle Möglichkeit, daß die Reaktion der Alkyl-p-toluolsulfonate mit den Pyridinhydrohalogeniden unter primärem Austausch des am Pyridinstickstoff haftenden Wasserstoffatoms gegen den Alkylrest verlaufen könnte. Das so gebildete N-Alkylpyridiniumhalogenid müßte dann durch die in Freiheit gesetzte p-Toluolsulfosäure unter Alkylhalogenidabspaltung zersetzt werden. Obwohl eine derartige Reaktionsweise der Pyridinhydrohalogenide nicht wahrscheinlich erschien, wurden N-Äthylpyridiniumbromid und N-Benzylpyridiniumchlorid unter vergleichbaren Bedingungen sowohl in der Schmelze als auch in wäßr. Lösung mit p-Toluolsulfosäure behandelt, um für diese Annahme den Beweis zu erbringen. Wie erwartet, konnte in beiden Fällen tatsächlich keine Alkylhalogenidabspaltung beobachtet werden. Es ist demnach als sicher anzunehmen, daß die Reaktion nicht dem oben nur vollständigkeitshalber erwähnten Mechanismus folgt, sondern unter Austausch des Säurerestes gegen den des Halogens direkte Bildung des Alkylhalogenids eintritt.

Wie die Sulfosäureester wurden auch die Carbonsäureester aliphatischer Alkohole von geschmolzenen Pyridinhydrohalogeniden unter Bildung der Säure und des betreffenden Alkylhalogenids gespalten (II).



II

Die Reaktion erforderte lediglich etwas längere Zeit und höhere Temperatur, was vor allen Dingen wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Pyridinhydrohalogenide in Carbonsäureestern kaum löslich sind und das Reaktionsgemisch deshalb zweiphasig bleibt. Bei Reaktionstemperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Hydrochlorids fand aus diesem Grunde nur geringer Umsatz statt (siehe Tabelle 2).

Ein Unterschied zwischen den Estern aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren konnte nicht beobachtet werden; selbst die Diester aromatischer Dicarbonsäuren zeigten das gleiche Verhalten. Bei Estern sekundärer aliphatischer und cycloaliphatischer Alkohole können neben dem Alkylhalogenid beträchtliche Mengen des entsprechenden Olefins gebildet werden. Anderseits mußte bei Reaktionen mit Carbonsäureestern des Benzylalkohols das entstandene Benzylchlorid rasch aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, da sonst sofort Bildung von Benzylpyridiniumchlorid eintrat.

[15] *V. Prey*, l. c.

[16] *W. Borsche* und *E. Feske*, l. c. Ebenso reagiert 2,4-Dinitrophenylpyridinium-p-toluolsulfonat. *D. Klamann*, unveröffentlicht.

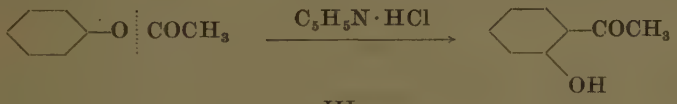
Tabelle 2. Umsetzung von Carbonsäureestern aliphatischer Alkohole mit Pyridinhydrohalogeniden.

Einsatzmengen in Mol		Reaktions-		Gebildetes n-Alkylchlorid % d. Th.[11]		Gebildete Carbonsäure % d. Th.[11]		Gebildetes Alkylpyridiniumchlorid % d. Th.[11]		Ungespaltener Ester %[11]
Carbonsäureester	Pyridin · HCl	Zeit Stdn.	Temperatur °C	isoliert	aus Chlorbestimmung	isoliert	aus Titration	aus Titration	aus Pyridinbestimmung	
n-Butylacetat 0,1	0,152	5	150[12]	—	11,0	—	11,0	—	—	89,0
n-Butylacetat 0,1	0,152[13]	10	140[12]	—	39,5	—	39,5	—	—	62,0
	Pyridin·HJ									
n-Butylacetat 0,1	0,152[13]	10	140[12]	—	44,5	—	44,5	—	—	45,3
					Jodid					
n-Butylacetat 0,1	0,152[13]	4	180[17]	—	30,2	—	51,4	21,2	—	33,6
n-Butylbutyrat 0,1	0,174[18]	8	180[12]	46,7	—	—	—	—	—	—
Äthylbenzoat 0,1	0,15	4	200	45,0	56,0	86,0	87,0	31,0	28,0	4,7
Äthylbenzoat 0,1	0,15	4	200	47,8	60,0	85,0	88,0	28,0	26,7	5,3
Benzylbenzoat 0,1	0,19	4	180	4,0	9,0	92,7	98,0	89,0	—	—
Benzylbenzoat 0,05	0,15	1	220	30,2	34,5	95,0	98,3	63,8	—	—
Diäthylphthalat 0,05 ..	0,15	6	200	36,0	50,0	86,0	88,0	38,0	—	—
Di-n-butylphthalat 0,05	0,18	7	190—210	66,3	—	71,4	—	—	—	21,4
Dicyclohexylphthalat 0,05.....	0,18	8	210	33,9[19]	—	91,8	—	—	—	0,6

[17] Reaktion im Bombenrohr.
[18] Reaktion in Nitrobenzollösung.
[19] Nebenprodukt: 54,8% Cyclohexen.

Auch mit wäßrigen Pyridinhydrohalogenidlösungen traten die Carbonsäureester aliphatischer Alkohole in der gleichen Weise unter Alkylchloridbildung in Reaktion. Erst beim Erhitzen im Bombenrohr machte sich eine parallellaufende Verseifung unter Alkoholbildung bemerkbar, doch überwog der Spalteffekt diese Verseifungswirkung beträchtlich.

Wie die Carbon- und Sulfosäureester der aliphatischen Alkohole, zeigten auch die des Phenols untereinander grundsätzlich gleiches Verhalten, reagierten jedoch im Gegensatz zu den Estern der Alkohole mit geschmolzenem, wasserfreiem Pyridinhydrochlorid nicht unter Entstehung von Säure und Chlorderivat, sondern bildeten Oxyketone bzw. Oxysulfone (III und IV). Die Spaltung trat somit bei beiden Ester-

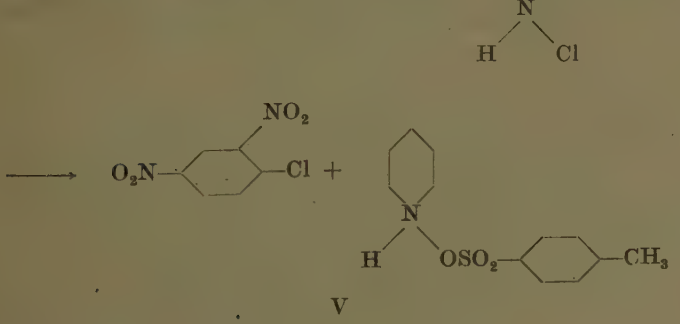


III

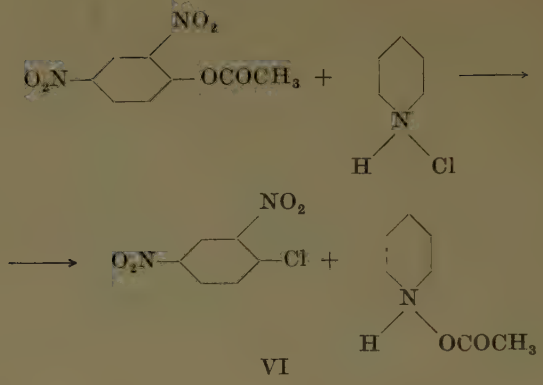
IV

arten durch den Einfluß des Phenylrestes nicht zwischen diesem und dem phenolischen Sauerstoffatom, sondern zwischen letzterem und der Carbonyl- bzw. Sulfonylgruppe ein, das heißt in beiden Fällen an der für die Verseifung von Carbonsäureestern charakteristischen Stelle.

Neben dieser *Fries*schen Verschiebung fand lediglich eine parallel laufende Verseifung statt, deren Umfang der jeweils im Reaktionsgut enthaltenen Wassermenge entsprach. Über weitere Untersuchungen dieser Modifikation der *Fries*schen Verschiebung wird in Kürze berichtet.



V



VI

Zum Unterschied zu den Estern des Phenols reagierten die Carbon- und Sulfosäureester des 2,4-Dinitrophenols mit Pyridinhydrohalogeniden wiederum beide an der für die Verseifung der Sulfosäureester charakteristischen Stelle unter Bildung der 2,4-Dinitrohalogenbenzole und der entsprechenden Säure (V und VI). Bei Anwesenheit von Wasser trat jedoch zum Unterschied zu der gleichen Reaktion der Ester aliphatischer Alkohole ausschließlich Verseifung ein[19a].

Im Gegensatz zu Feststellungen von *W. Borsche* und *E. Feske*[8] konnte diese Reaktion des 2,4-Dinitrophenyl-p-toluolsulfonats nicht nur mit Pyridinhydrochlorid, sondern auch mit Pyridinhydrobromid unter Bildung des Dinitrobrombenzols durchgeführt werden. Die Ausbeuten an diesem Produkt waren jedoch infolge starker Verharzung, die auch bei anderweitigen Anwendungen des Hydrobromids beobachtet werden konnte[20], nur gering.

Diskussion der Ergebnisse.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß zwischen dem Reaktionsverhalten von Carbonsäure- und Sulfosäureestern gegenüber Pyridinhydrohalogeniden kein prinzipieller Unterschied besteht. Dagegen ist der Unterschied zwischen den Estern aliphatischer Alkohole einerseits und denen des Phenols anderseits ein beträchtlicher, da die Reaktion jeweils an einer anderen Stelle des Moleküls einsetzt.

[19a] Das hierbei auftretende 2,4-Dinitrophenol dürfte diesfalls jedoch durch sekundäre Verseifung der primär gebildeten 2,4-Dinitrohalogenbenzole entstehen, da letztere unter den gegebenen Bedingungen von feuchten Pyridinhydrohalogeniden glatt verseift werden. Chlorbenzol wird dagegen nicht angegriffen.

[20] Bei Spaltungen von Sulfonamiden mit Pyridinhydrobromid traten ebenfalls viel stärkere Verharzungen auf als bei solchen mit dem Hydrochlorid. *D. Klamann* und *G. Hofbauer*, unveröffentlichte Versuche.

Die Ester des 2,4-Dinitrophenols ähneln wiederum (wie in manchen anderen Fällen) denen der aliphatischen Alkohole. Auf Grund der hier beschriebenen Untersuchungen ist zu erkennen, daß sich die Phenolester in ihrer diesbezüglichen Reaktionsweise bei Eintritt von Nitrogruppen in den Phenolkern derjenigen von Estern aliphatischer Alkohole nähern, was durch die mit der Zahl der Nitrogruppen zunehmende Lockerung der Bindung zwischen dem Phenylrest und dem Brückensauerstoff bedingt ist.

Aus den Untersuchungen erhellt weiterhin, daß der Austausch eines alkoholischen Restes gegen den des Phenols für Reaktionen unter Spaltbedingungen einen unvergleichlich größeren Einfluß auf die Reaktionsweise des Estermoleküls ausübt als der Austausch eines Sulfosäurerestes gegen den einer Carbonsäure.

Die früher vielfach vertretene Annahme, daß die Bindung zwischen der Sulfonylgruppe und dem Brückensauerstoff auch bei Phenolestern aromatischer Sulfosäuren fester sei als die zwischen dem Kohlenstoff und diesem Sauerstoff[21], wird durch die mitgeteilten Ergebnisse (zum mindesten im Falle der Umsetzung mit Pyridinhydrochlorid) einwandfrei widerlegt. Sie trifft für Sulfosäurecester aliphatischer und cycloaliphatischer Alkohole und von Polynitrophenolen zu. Die Sulfosäureester der Phenole sind demnach nicht als Alkylierungsmittel anzusehen; vereinzelte Umsetzungen, die den Anschein einer Alkylierungsreaktion besitzen, dürften unter primärer Umesterung verlaufen[22]. Untersuchungen über die Umesterung der Sulfosäureester sind im Gange.

Experimenteller Teil[11].

1. Umsetzung von Sulfosäureestern aliphatischer Alkohole.

Äthyl-p-toluolsulfonat: 20 g Äthyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) und 17,25 g wasserfr. Pyridinhydrochlorid (0,15 Mol) wurden in einer Destillationsapparatur 6 Stdn. im Ölbad von 200° erhitzt. Die Reaktion verlief unter Entwicklung von 5,05 g Äthylchlorid (78,9% d. Th.). Nach der Reaktion hatte das Gemisch um 6 g abgenommen (was einer Bildung von 94% d. Th. an Äthylchlorid entspräche), war vollständig wasserlöslich und wurde sowohl azidimetrisch als auch argentometrisch titriert. Hierbei wurden nur mehr 0,053 Mol HCl, jedoch 0,147 Mol Säure aufgefunden, so daß 97% des Esters unter Bildung von Äthylchlorid und p-Toluolsulfosäure (bzw. deren Pyridinsalz) reagiert hatten. Eine Pyridiniumsalzbildung war, wie erwartet, nicht aufgetreten, da durch die in Freiheit gesetzte Sulfosäure nie freies Pyridin im Reaktionsgemisch vorhanden war.

Die weiteren, in Tabelle 1 verzeichneten Versuche wurden in ähnlicher Weise durchgeführt. Die wäßr. Lösungen der Pyridinhydrohalogenide wurden aus äquivalenten Mengen der konz. Säuren und Pyridin hergestellt. Das n-Octyl-p-toluolsulfonat wurde in Lösung von 30 ccm Chloroform umgesetzt.

[21] Vgl. z. B.: D. R. P. 532403.

[22] *J. Ferns* und *A. Lapworth*, J. chem. Soc. London **101**, 273 (1912).

Versuche zur Umsetzung von N-Alkylpyridiniumhalogeniden mit p-Toluolsulfosäure: 13,8 g N-Äthylpyridiniumbromid (aus Pyridin und Äthylbromid durch Stehen bei Raumtemp.) und 20 g p-Toluolsulfosäure wurden 4 Stdn. im Ölbad von 160 bis 170° erhitzt. Es wurde kein Äthylbromid gebildet.

10 g N-Benzylpyridiniumchlorid (aus Pyridin und Benzylchlorid beim schwachen Erwärmen) und 15 g p-Toluolsulfosäure wurden in 15 ccm Wasser gelöst und 5 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es wurde kein Benzylchlorid gebildet.

2. Umsetzung von Carbonsäureestern aliphatischer und cycloaliphatischer Alkohole.

Äthylbenzoat: 15 g Benzoesäureäthylester (0,1 Mol) und 17,25 g wasserfr. Pyridin · HCl (0,15 Mol) wurden 4 Stdn. auf 200° erhitzt und das gebildete Äthylchlorid in einer Kühlfalle größtenteils kondensiert: 2,9 g (45% d. Th.). Der Rückstand wurde in wasser- und ätherlösliche Anteile getrennt. Die ätherische Lösung wurde mit 2 n Na_2CO_3-Lösung ausgezogen, aus der 10,5 g Benzoesäure (86% d. Th.) isoliert wurden; Schmp. 121° (im geschl. Rohr). Die ätherische Lösung enthielt 0,54 g Äthylbenzoat (4,7% des Einsatzes).

Die wäßr. Phase wurde wie üblich titriert. Die azidimetrische Titration zeigte einen Säureverlust von 87%, welcher Wert mit den gewonnenen 86% Benzoesäure gut übereinstimmte. Die argentometrische Titration wies jedoch nur eine Chlordifferenz von 56% nach, so daß anzunehmen war, daß ein Teil des Äthylchlorids (31%) mit Pyridin zu Äthylpyridiniumchlorid reagiert hatte. Diese Annahme konnte durch Pyridinbestimmung nach *G. Spacu*[23] im Wasserdampfdestillat der mit Alkali versetzten wäßr. Phase bestätigt werden. Es war also zu 87% Spaltung unter Äthylchloridbildung eingetreten.

Dicyclohexylphthalat: 16,5 g Phthalsäure-dicyclohexylester (0,05 Mol) und 20,7 g Pyridin · HCl (0,18 Mol) wurden 8 Stdn. wie oben im Ölbad von 210° erhitzt. Zwischen 70 und 145° gingen 12,2 g pyridinhaltiges Destillat über, die mit verd. HCl und Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Durch Feinfraktionierung in einer Drehbandkolonne nach *Lesesne-Lochte* (Fa. *W. Feddeler*) konnten 4,50 g Cyclohexen (Sdp.$_{752}$: 82°; n_D^{20}: 1,4457; 54,8% d. Th.) und 4,01 g Cyclohexylchlorid (Sdp.$_{752}$: 140 bis 141°; n_D^{20}: 1,4657; 33,9% d. Th.) erhalten werden. Weiterhin ließen sich 0,1 g restierender Ester (0,6% des Einsatzes) und 7,62 g Phthalsäure (91,8% d. Th.) gewinnen.

Die übrigen in Tabelle 2 enthaltenen Umsetzungen wurden in ähnlicher Weise durchgeführt.

3. Reaktion der Phenylester.

Phenylacetat: 13,6 g Phenylacetat (0,1 Mol) und 20,7 g Pyridinhydrochlorid (0,18 Mol) wurden 8 Stdn. am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß am Ölbad von 240 bis 260° erhitzt. Es wurden 3,8 g o-Oxyacetophenon isoliert (Sdp.$_{11}$: 95 bis 96°; n_D^{20}: 1,5565; Phenylhydrazon Schmp. 106 bis 107°; Semikarbazon Schmp. 210°; rotviolette Eisenchloridreaktion; löslich mit gelber Farbe in NaOH und konz. H_2SO_4). 5,15 g Phenylacetat (38% der Einsatzmenge) wurden rückgewonnen.

Phenyl-p-toluolsulfonat: 24,8 g Phenyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) und 17,3 g Pyridin · HCl (0,15 Mol) wurden wie oben 9 Stdn. im Ölbad von 200

[23] Z. analyt. Chem. **64**, 340 (1924).

bis 210° erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurden neben 12,6 g unverändertem Ester (Schmp. 96°; 50,8% des Einsatzes) 11,5 g eines braunen, in NaOH löslichen Harzes gewonnen, aus dem durch mehrmaliges Lösen in 3%iger Lauge und Fällen mit verd. HCl in der Kälte sowie Umkristallisieren aus heißem Wasser Kristalle vom Schmp. 140° erhalten wurden: o-Oxyphenyl-p-tolylsulfon.

4. Umsetzung der 2,4-Dinitrophenylester.

2,4-Dinitrophenyl-p-toluolsulfonat: 1. 8,5 g Dinitrophenyl-p-toluolsulfonat (0,025 Mol) und 7,2 g Pyridin · HCl (0,0625 Mol) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 4 Stdn. im Ölbad von 170° erhitzt. Nach dem Ausäthern wurde die wäßr. Phase alkalisch gemacht und wasserdampfdestilliert; im Destillat konnten nach *G. Spacu*[23] 4,53 g Pyridin nachgewiesen werden, das sind 91,8% der als Hydrochlorid eingesetzten Menge. Die ätherische Lösung enthielt nach Ausschütteln mit NaOH 2,88 g 2,4-Dinitrochlorbenzol vom Schmp. 53° (57,1% d. Th.).

Der alkalische Extrakt lieferte nach Ansäuern 1,73 g 2,4-Dinitrophenol vom Schmp. 113,5° (37,6%). Diese Menge Dinitrophenol entspricht 0,169 g oder 2,35% im Pyridin · HCl enthaltenem Wasser.

2. 8,5 g 2,4-Dinitrophenyl-p-toluolsulfonat (0,025 Mol) und 10,2 g Pyridinhydrobromid (0,064 Mol) wurden wie oben 5 Stdn. im Ölbad von 190° erhitzt und analog aufgearbeitet. 0,37 g 2,4-Dinitrobrombenzol vom Schmp. 71 bis 72° (6,0%) und 1,47 g 2,4-Dinitrophenol vom Schmp. 113,5° (32,0%). 3,1 g harziger Rückstand blieben beim Lösen des Reaktionsgutes zurück, während aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern neben dem reinen Dinitrophenol noch etwa 2 g einer schwarzen, hochschmelzenden Substanz erhalten wurden. Sowohl das Harz als auch die letztere Substanz enthielten beträchtliche Mengen Brom, Schwefel und Stickstoff.

2,4-Dinitrophenylacetat: 5,65 g 2,4-Dinitrophenylacetat (0,025 Mol) und 6,15 g Pyridin · HCl (0,0535 Mol) wurden wie üblich 7 Stdn. im Ölbad von 180° erhitzt. Es konnten 0,6 g 2,4-Dinitrochlorbenzol vom Schmp. 52° (11,9% d. Th.) und 1,48 g 2,4-Dinitrophenol vom Schmp. 113 bis 114° (32,2%) isoliert werden. 3,1 g stark verharztes, nicht umgesetztes Acetat verblieben beim Lösen des Reaktionsproduktes. Die Menge des gebildeten Dinitrophenols entspricht wiederum wie bei Versuch 1 einem Wassergehalt von 2,35% im verwendeten Pyridinhydrochlorid.

5. Über die Darstellung von reinem, wasserfreiem Pyridinhydrochlorid.

Der Schmp. des reinen Pyridinhydrochlorids wurde von *L. F. Audrieth* und Mitarb.[24] mit 144,5° und von *V. Prey*[9] mit 144° angegeben. Da jedoch auch ein Pyridin · HCl vom Schmp. 144° eine spürbare Verseifung beim Umsatz mit 2,4-Dinitrophenyl-p-toluolsulfonat bewirkte, wurde angenommen, daß selbst diesfalls noch etwas Wasser im Hydrochlorid enthalten war. Es wurde daher Pyridin · HCl sowohl nach der von *Audrieth* als auch von *Prey* angegebenen Methode hergestellt und im Vak. sublimiert. Die in dieser Weise gereinigten Produkte wurden azidimetrisch und argentometrisch titriert.

$C_5H_5N \cdot HCl$ (M = 115,56). Ber. HCl 31,56, Cl 30,68.

Gef. HCl 31,56, Cl 30,70.

---

[24] J. Amer. chem. Soc. 58, 428 (1937).

Der Schmp. wurde in folgender Weise ermittelt: Ein Röhrchen wurde am Ende zu einer Kugel aufgeblasen, in diese etwas Pyridin · HCl eingefüllt und im Vakuum unter Vorschalten eines $CaCl_2$-Rohres wiederholt sublimiert, schließlich eingeschmolzen und der Schmp. bestimmt. Das so behandelte Pyridinhydrochlorid zeigte einen Schmp. von 146,5°.

Zusammenfassung.

Um einen näheren Einblick in die Reaktionsweise von Carbon- und Sulfosäureestern zu erhalten, wurde die Reaktion solcher Ester mit Pyridinhydrohalogeniden studiert. Während sich die Ester aliphatischer und cycloaliphatischer Alkohole und des 2,4-Dinitrophenols unter Bildung des entsprechenden Alkylhalogenids bzw. 2,4-Dinitrohalogenbenzols umsetzen, unterliegen die Ester des Phenols einer *Fries*schen Verschiebung zu Oxyketonen bzw. Oxysulfonen.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen Carbonsäure- und Sulfosäureestern war nicht zu beobachten. Dagegen besitzt der Austausch eines alkoholischen Restes gegen den des Phenols für Reaktionen unter Spaltbedingungen offensichtlich einen unvergleichlich größeren Einfluß auf die Reaktionsweise des Estermoleküls als der Austausch eines Carbonsäurerestes gegen den einer Sulfosäure.

Auf Grund ihrer Reaktionsweise sind die Sulfosäureester von Phenolen nicht als Alkylierungsmittel anzusehen.

Die Synthese von 1-Benzylisochinolinen mit Guajacyl-Gruppierung.

V. Mitteilung[1]: Zur Chemie des Vanillins und seiner Derivate.

Von

K. Kratzl und **G. Billek.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. Sept. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

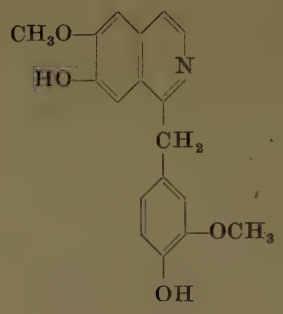
In früheren Arbeiten[2] konnte gezeigt werden, daß Vanillinsäurediäthylamid ein ausgezeichnetes Analeptikum darstellt, das in seiner Wirkung Nikotinsäurediäthylamid (Nikethamide) und Hexamethylentetrazol (Metrazole) übertrifft. Die analogen Diäthylamide der Veratrumsäure und Protokatechusäure zeigen jedoch nur in wesentlich geringerer Dosis analeptische Eigenschaften, die auch an sich qualitativ verschieden sind[3]. Diese beträchtliche Wirkungssteigerung durch die 3-Methoxy-4-oxy-gruppierung im Benzolkern, die wir im folgenden als Guajacylgruppierung bezeichnen wollen, erschien uns so bemerkenswert, daß wir den Einfluß dieser Gruppierung bei anderen pharmakologisch wirksamen Substanzen untersuchten. Dies führte zur Synthese des 1-(3′-Methoxy-4′-oxy-benzyl)-6-methoxy-7-oxy-isochinolins (A) und des 1-Benzyl-6-methoxy-7-oxy-isochinolins (B), also zu Substanzen, die dem Spasmolytikum Papaverin strukturell ähnlich sind.

Die Synthese des 1-(3′-Methoxy-4-′oxy-benzyl)-6-methoxy-7-oxy-isochinolins (A) geht vom 3-Methoxy-4-oxy-β-phenyläthylamin (I) aus. Über eine verbesserte Darstellung dieses Amins, das auch zur Synthese der Racemform des Alkaloids d-Coclaurin notwendig war, haben wir bereits berichtet[1]. Durch Umsetzung mit Benzylhomovanillinsäure-

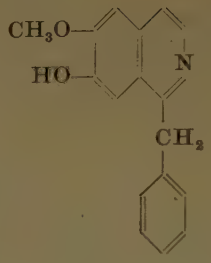
[1] *K. Kratzl* und *G. Billek*, Mh. Chem. **83**, 1045 (1952).

[2] *K. Kratzl* und *E. Kvasnicka*, Mh. Chem. **83**, 18 (1952). — *K. H. Ginzel*, Wr. klin. Wschr. **33**, 14 (1952).

[3] *K. Kratzl*, *K. H. Ginzel*, *E. Kvasnicka* und *M. Nellböck-Hochstetter*, Résumés des Communications, II. Congrès International de Biochimie, Paris 1952, S. 437.



A



B

chlorid (II) gab dieses Amin das Amid (III), das anschließend an der phenolischen Hydroxylgruppe zum Amid (IV) benzyliert wurde. Dieses Amid (IV) wurde auch direkt durch Umsetzung von 3-Methoxy-4-benzyloxy-β-phenyläthylamin (V) mit Benzylhomovanillinsäurechlorid erhalten. Dieser Weg erscheint nun günstiger, da es mittlerweile gelang[4], das Amin (V) in besserer Ausbeute herzustellen. Die Synthese des bisher nicht bekannten Benzylhomovanillinsäurechlorids (II) gelang erst nach Anwendung der sehr schonenden Methode von *Bruckner*[5].

Der Ringschluß zum Dihydroisochinolin (VI) wurde in Chloroform mittels Phosphorpentachlorid bei Zimmertemperatur durchgeführt. Durch Spaltung der Benzyläthergruppen mit 20%iger Salzsäure wurde das Dihydroisochinolin (VII) mit freien Hydroxylgruppen als Chlorhydrat erhalten. Die freien Basen von (VI) und (VII) waren autoxydabel, was von 1-Benzyl-3,4-dihydro-isochinolinen zu erwarten war. Aus diesem Grunde führten alle an diesen Stufen ansetzenden Dehydrierungsversuche nicht zum Ziel. Um eine stabile Base zu erhalten, wurde daher (VII) als Chlorhydrat in wäßr. Lösung mit Platinoxyd nach *Adams*[6] zum Tetrahydroisochinolin (VIII) hydriert. Die Dehydrierung der freien Base von (VIII) zum 1-(3′-Methoxy-4′-oxy-benzyl)-6-methoxy-7-oxy-isochinolin (IX = A) wurde mittels Palladiummohr nach *Willstätter*[7] ohne Lösungsmittel bei 170° durchgeführt.

Versuche, an Stelle des Benzyläthers den Benzoylrest als schützende Gruppe zu verwenden, waren nur zum Teil erfolgreich. (I) wurde mit Benzoylhomovanillinsäurechlorid[8] zum Amid (X) umgesetzt und dieses nach *Schotten-Baumann* zum Amid (XII) benzoyliert. Das gleiche

[4] *J. Finkelstein*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 550 (1951).

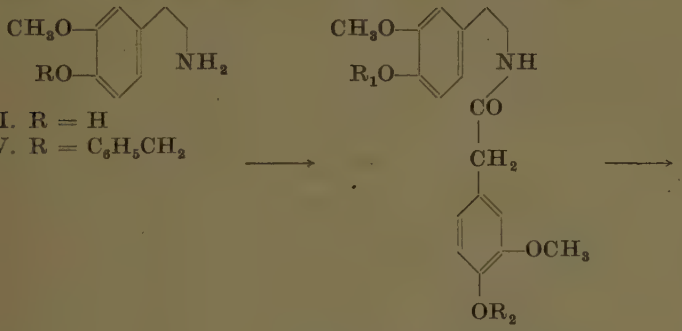
[5] *V. Bruckner* und *F. Kramli*, J. prakt. Chem. **145**, 295 (1936).

[6] Organic Syntheses, Coll. Vol. I, 452 (1932).

[7] *R. Willstätter* und *E. Waldschmidt-Leitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 123 (1921).

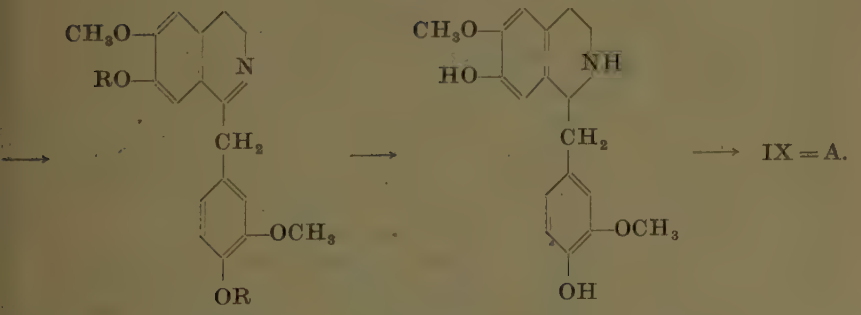
[8] *A. Y. Berlin*, *S. M. Sherlin* und *T. A. Serebrennikova*, Zhur. Obshchei khim. **19**, 759 (1949); Chem. Abstr. **44**, 1059 g (1950).

Amid (XII) wurde durch Benzoylieren der aus Acetylhomovanillinsäurechlorid[9] und (I) erhaltenen Verbindung (XI) dargestellt, da bei der Benzoylierung die Acetylgruppe abgespalten und durch den Benzoylrest ersetzt wird. Der Ringschluß von (XII) erforderte jedoch hier die Anwendung höherer Temperatur und lieferte in guter Ausbeute das Dihydroisochinolin (XIII). Es gelang jedoch weder die Verseifung der Benzoylestergruppen noch die Dehydrierung der freien Base von (XIII).



I. R = H
V. R = $C_6H_5CH_2$

III. R_1 = H, R_2 = $C_6H_5CH_2$
IV. R_1 = R_2 = $C_6H_5CH_2$
X. R_1 = H, R_2 = C_6H_5CO
XI. R_1 = H, R_2 = CH_3CO
XII. R_1 = R_2 = C_6H_5CO



VI. R = Benzyl
VII. R = H
XIII. R = Benzoyl

VIII.

Zur Sicherstellung der Konstitution wurde das Tetrahydroisochinolin (VIII) mit Diazomethan methyliert. Das Pikrat des Methylierungsproduktes war mit dem Pikrat des Tetrahydropapaverins identisch. Bei der Methylierung des Dihydroisochinolins (VII) erhielten

[9] *H. E. Fisher* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. 69, 1209 (1947).

wir jedoch nicht das erwartete Dihydropapaverin, sondern Dihydropapaveraldin, da bei der Aufarbeitung Oxydation eintrat.

Die Synthese des 1-Benzyl-6-methoxy-7-oxy-isochinolins (B) verläuft analog der von (A), wobei als Säurekomponente hier Phenylessigsäurechlorid Verwendung fand. Die Herstellung des N-Phenylacetyl-3-methoxy-4-benzyloxy-β-phenyläthylamins gelang auch hier entweder zweistufig von (I) ausgehend oder direkt unter Verwendung der Base (V). Die weiteren Stufen: Ringschluß, Benzylätherspaltung, Hydrierung und Dehydrierung wurden analog (VI), (VII), (VIII) und (IX) durchgeführt. (Im angegebenen Formelschema sind die Substituenten in Stellung 3′ und 4′ des Benzylrestes durch H ersetzt zu denken.) Somit war auch in diesem Falle der Umweg über die Tetrahydrobase notwendig.

Die Verwendung des Benzoylesters an Stelle des Benzyläthers war bei dieser Reihe erfolgreicher. So gab N-Phenylacetyl-3-methoxy-4-oxy-β-phenyläthylamin mit Benzoylchlorid das benzoylierte Amid. Der Ringschluß gelang mit Phosphoroxychlorid in siedendem Toluol und führte zum entsprechenden Dihydroisochinolin. Aus diesem war durch alkalische Verseifung das Dihydroisochinolin mit freien Hydroxylgruppen herstellbar, das mit dem aus der Benzylätherverbindung erhaltenen identisch war. Die Ausbeute war in diesem Falle weitaus schlechter. Es gelang jedoch die benzoylierte Dihydrobase, das 1-Benzyl-3,4-dihydro-6-methoxy-7-benzoyloxy-isochinolin zu dehydrieren und nach Verseifen des Benzoylesters in (B) überzuführen, eine Reaktionsfolge, die bei den analogen Benzylätherverbindungen nicht durchführbar war und den Weg über die Tetrahydrobase notwendig machte. Trotzdem liefert dieser längere Weg bessere Ausbeuten, da es hierbei vermieden wird, die instabilen Dihydroisochinolinbasen in Freiheit zu setzen. Im experimentellen Teil haben wir unter B 2 von der ungünstiger verlaufenden Benzoylesterreihe nur jene Stufen beschrieben, die zu neuen Substanzen führten.

Über die Ergebnisse der pharmakologischen Untersuchung[10] dieser Substanzen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes von Herrn Dr. *H. Wagner* ausgeführt.

Der Österr. Stickstoffwerke AG. danken wir für die wirksame Unterstützung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließ.

[10] Diese Untersuchungen wurden am Pharmakologischen Institut der Universität Wien, Leitung Prof. Dr. *F. Brücke*, von Herrn Dr. *K. H. Ginzel* durchgeführt, wofür wir zu besonderem Dank verpflichtet sind.

Experimenteller Teil[11].

A. Die Synthese des 1-(3'-Methoxy-4'-oxy-benzyl)-6-methoxy-7-oxy-isochinolins (Papaverolin-3',6-dimethyläther).

1. Über Benzylätherverbindungen.

Benzylhomovanillinsäurechlorid (II). 4,9 g Benzylhomovanillinsäure[12], in 22 ccm absol. Benzol mit 8,5 g Thionylchlorid $1^1/_2$ Stdn. auf 60° erwärmt, ergibt 5,2 g (Öl).

N-(3'-Methoxy-4'-benzyloxy-phenylacetyl)-3-methoxy-4-oxy-β-phenyläthylamin (III). 6,0 g 3-Methoxy-4-oxy-β-phenyläthylamin[1] (I), in 85 ccm absol. Benzol suspendiert, mit 5,2 g Benzylhomovanillinsäurechlorid (II) versetzt und bei 20° reagieren gelassen. Nach 3 Tagen kristalliner Rückstand abgesaugt, mit Wasser digeriert und abgesaugt, ergibt 7,0 g (= 92%) Amid, aus Äthanol Schmp. 93°; aus dem Filtrat ist mit Ammoniak 85% nicht umgesetztes Amin rückgewinnbar.

N-(3'-Methoxy-4'-benzyloxy-phenylacetyl)-3-methoxy-4-benzyloxy-β-phenyläthylamin (IV).

a) Aus vorstehender Verbindung (III). 4,21 g des Amids (III), 1,27 g Benzylchlorid und 0,23 g Na werden in 40 ccm absol. Äthanol 3 Stdn. gekocht und ergeben 4,4 g (= 86%) reines Amid (IV), aus Äthanol Schmp. 128°.

b) Aus 3-Methoxy-4-benzyloxy-β-phenyläthylamin. Aus 0,52 g 3-Methoxy-4-benzyloxy-β-phenyläthylamin (V) und 0,59 g Benzylhomovanillinsäurechlorid (II) werden in Benzollösung nach *Schotten-Baumann* 0,8 g Amid (IV) erhalten. Aus Äthanol Schmp. 128°.

$C_{32}H_{33}O_5N$. Ber. C 75,12, H 6,50, CH_3O 12,13.

Gef. C 75,02, 75,29, H 6,54, 6,66, CH_3O 12,35.

1-(3'-Methoxy-4'-benzyloxy-benzyl)-3,4-dihydro-6-methoxy-7-benzyloxy-isochinolin (VI). 3,8 g Amid (IV) in 19 ccm absol. Chloroform werden bei — 15° mit 4,1 g Phosphorpentachlorid versetzt und langsam auf Zimmertemp. erwärmen gelassen. Nach 2 Tagen erhält man mit absol. Äther gefällt 5,1 g Rohprodukt; dieses in 16 ccm absol. Methanol eingetragen, ergibt 3,19 g (= 81%) vom Schmp. 190 bis 193°. Aus Chloroform-Essigester Schmp. 194 bis 196° (Zers.).

$C_{32}H_{32}O_4NCl$. Ber. C 72,50, H 6,09, Cl 6,69.

Gef. C 72,38, 72,36, H 6,08, 6,09, Cl 6,53.

Base. Durch Versetzen einer Lösung des Chlorhydrats in Methanol mit K_2CO_3-Lösung, Schmp. 75 bis 100°, sehr zersetzlich.

1-(3'-Methoxy-4'-oxy-benzyl)-3,4-dihydro-6-methoxy-7-oxy-isochinolin (VII). 3,19 g Chlorhydrat von (VI) werden mit 60 ccm 20%iger Salzsäure im N_2-Strom zum Sieden erhitzt und das Benzylchlorid abdestilliert. 1,6 g (VII) (= 73%) vom Schmp. 240 bis 242°. Aus Wasser Schmp. 242 bis 243°.

Pikrat. Aus der wäßr. Lösung des Chlorhydrats mit Natriumpikratlösung. Aus Äthanol Schmp. 190°.

1-(3'-Methoxy-4'-oxy-benzyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxy-7-oxyisochinolin (VIII). 1,6 g Chlorhydrat von (VII) werden in 100 ccm Wasser mit 120 mg PtO_2 nach *Adams*[6] bei Zimmertemp. und Normaldruck hydriert.

---

[11] Nähere Angaben siehe Dissertation *G. Billek*, Universität Wien, 1952.

[12] *R. L. Douglas* und *J. M. Gulland*, J. chem. Soc. London **1931**, 2897.

Einengen der Lösung unter vermindertem Druck und Versetzen mit einigen Tropfen Salzsäure gibt 1,55 g (VIII) (= 93%). Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 250 bis 252° mit 1 Mol Kristallwasser.

$C_{18}H_{24}O_5NCl$. Ber. C 58,45, H 6,54. Gef. C 58,23, 58,16, H 6,55, 6,55.

Base. Aus der wäßr. Lösung des Chlorhydrats mit K_2CO_3-Lösung. Schmp. 183°, Umwandlung bei 161 bis 163°.

$C_{18}H_{21}O_4N$. Ber. C 68,55, H 6,71. Gef. C 68,61, 68,67, H 6,69, 6,72.

1-(3'-Methoxy-4'-oxy-benzyl)-6-methoxy-7-oxy-isochinolin (IX). 350 mg der freien Base (VIII) werden mit 175 mg Pd-Mohr nach *Willstätter*[7] feinst zerrieben, in einer Eprouvette auf 12 Torr evakuiert und in einem Bad erhitzt, dessen Temperatur innerhalb 10 Min. auf 170° gebracht und 30 Min. auf 170 bis 175° gehalten wird. Auskochen des Reaktionsproduktes mit Äthanol gibt 120 mg (= 35%) vom Schmp. 215 bis 217°. Sublimation bei 0,03 Torr und 200°. Farblose Prismen vom Schmp. 216 bis 217° (Zers.).

$C_{18}H_{17}O_4N$. Ber. C 69,44, H 5,51, N 4,50.

Gef. C 69,55, 69,59, H 5,42, 5,44, N 4,51.

Chlorhydrat. Dieses wird aus der freien Base mit verd. Salzsäure mit 1 Mol Kristallwasser erhalten. Farblose Nadeln vom Schmp. 204 bis 206°.

$C_{18}H_{20}O_5NCl$. Ber. Cl 9,69. Gef. Cl 9,58, 9,80.

2. *Über Benzoylesterverbindungen.*

N-(3'-Methoxy-4'-benzoyloxy-phenylacetyl)-3-methoxy-4-oxy-β-phenyläthylamin (X). 2,58 g 3-Methoxy-4-oxy-β-phenyläthylamin (I) werden in einer Lösung von 2,3 g Benzoylhomovanillinsäurechlorid[8] in 30 ccm absol. Äther suspendiert und bei 20° stehen gelassen. Nach 3 Tagen wird der kristalline Rückstand abgesaugt, mit Wasser zerrieben, erneut abgesaugt und gibt 2,62 g (= 78%) des rohen Amids vom Schmp. 112 bis 115°. Rückgewinnung der nicht umgesetzten Base erfolgt wie bei (III).

N-(3'-Methoxy-4'-acetoxy-phenylacetyl)-3-methoxy-4-oxy-β-phenyläthylamin (XI). 3,35 g 3-Methoxy-4-oxy-β-phenyläthylamin (I) werden in einer Lösung von 2,42 g Acetylhomovanillinsäurechlorid[9] in 30 ccm absol. Äther suspendiert und 2 Tage bei 20° stehen gelassen. Das Amid (XI) wird durch Extraktion des kristallinen Reaktionsproduktes mit Dioxan als hellbraunes Öl erhalten. Ausbeute 3,1 g (= 81%).

N-(3'-Methoxy-4'-benzoyloxy-phenylacetyl)-3-methoxy-4-benzoyloxy-β-phenyläthylamin (XII).

a) Aus der benzoylierten Verbindung (X). 2,62 g Amid (X) und 2,6 g Benzoylchlorid geben nach *Schotten-Baumann* aus Äthanol 2,4 g (= 74%) vom Schmp. 141 bis 142°. Mischschmp. bewies die Identität mit der nachfolgend aus (XI) hergestellten Verbindung.

b) Aus der acetylierten Verbindung (XI). Aus 3,1 g Amid (XI) und 2,6 g Benzoylchlorid nach *Schotten-Baumann.* Das Amid (XII) fällt als klebrige Masse aus, die jedoch beim Anreiben mit Äthanol kristallisiert. Aus Äthanol 3,0 g (= 69%) vom Schmp. 141 bis 142°.

$C_{32}H_{29}O_7N$. Ber. C 71,23, H 5,42, CH_3O 11,50

Gef. C 71,22, 70,77, H 5,63, 5,27, CH_3O 11,81, 11,87.

1-(3'-Methoxy-4'-benzoyloxy-benzyl)-3,4-dihydro-6-methoxy-7-benzoyloxy-isochinolin (XIII). 300 mg Amid (XII) in 8 ccm absol. Chloroform werden mit 0,3 ccm $POCl_3$ 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, danach wird das Rohprodukt mit 30 ccm Petroläther gefällt und durch Digerieren mit verd. Salzsäure das kristalline Chlorhydrat erhalten. Ausbeute 280 mg (= 90%). Aus verd. HCl farblose Nadeln vom Schmp. 202 bis 204° mit 1 Mol Kristallwasser.

$C_{32}H_{30}O_7NCl$. Ber. C 66,72, H 5,25, CH_3O 10,78.

Gef. C 66,75, 66,50, H 5,23, 5,27, CH_3O 10,92.

Dihydropapaveraldin. 140 mg des Chlorhydrats von (VII) werden in Methanol mit einer 10,5 mg Na enthaltenden Natriummethylatlösung versetzt, danach 4mal in Abständen von je 1 Std. jeweils 5 ccm einer 10%igen Diazomethan-Äther-Lösung hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in verd. Salzsäure aufgenommen, mit Na_2CO_3-Lösung die Base gefällt und in warmen Benzol aufgenommen. Aus Äthanol Schmp. 190 bis 191°. Mischschmp. bewies die Identität mit einem nach *Buck*[13] synthetisiertem Dihydropapaveraldin.

Tetrahydropapaverin. 57 mg der Base (VIII) werden in Methanol wie vorstehend mit Diazomethan methyliert, zur Trockene gedampft und in der berechneten Menge verd. Salzsäure gelöst.

Pikrat. Aus dieser Lösung wird durch Fällen mit einer Natriumpikratlösung das Tetrahydropapaverin-pikrat erhalten. Aus Äthanol Schmp. 160°. Nach *Pyman*[14] Schmp. 160 bis 161°.

B. Die Synthese des 1-Benzyl-6-methoxy-7-oxy-isochinolins.

1. Über Benzylätherverbindungen.

N-Phenylacetyl-3-methoxy-4-oxy-β-phenyläthylamin (XIV). 3,34 g 3-Methoxy-4-oxy-β-phenyläthylamin (I) in 30 ccm absol. Äther suspendiert, mit 1,55 g Phenylessigsäurechlorid versetzt und 3 Tage stehen gelassen. Danach wird das Reaktionsprodukt durch eine Soxhlethülse filtriert, mit absol. Äther erschöpfend extrahiert und ergibt 2,7 g (= 95%) Amid als hellgelbes Öl.

N-Phenylacetyl-3-methoxy-4-benzyloxy-β-phenyläthylamin (XV).

a) Aus vorstehender Verbindung (XIV). In 20 ccm absol. Äthanol werden 0,22 g Na, 2,7 g Amid (XIV) und 1,2 g Benzylchlorid gelöst und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus Äthanol 2,23 g (= 63%) farbloser Nadeln vom Schmp. 106 bis 107°.

b) Aus 3-Methoxy-4-benzyloxy-β-phenyläthylamin. 1,0 g 3-Methoxy-4-benzyloxy-β-phenyläthylamin (V) und 1,2 g Phenylessigsäurechlorid in 10 ccm Benzol geben nach *Schotten-Baumann* 1,4 g Amid (= 96%). Aus Äthanol Schmp. 107 bis 108°.

$C_{24}H_{25}O_3N$. Ber. C 76,77, H 6,71. Gef. C 76,55, 76,40, H 6,70, 6,61.

1-Benzyl-3,4-dihydro-6-methoxy-7-benzyloxy-isochinolin (XVI). Aus 2,6 g Amid (XV), 13 ccm Chloroform und 3,58 g PCl_5 werden wie bei (VI) 2,49 g (= 91%) Chlorhydrat erhalten. Aus Chloroform-Essigester feine Nadeln vom Schmp. 210 bis 211° (Zers.).

---

[13] *J. S. Buck, R. D. Haworth* und *W. H. Perkin*, J. chem. Soc. London **125**, 2176 (1924).

[14] *F. L. Pyman*, J. chem. Soc. London **95**, 1610 (1909).

Pikrat. Durch Fällen der alkohol. Lösung des Chlorhydrats mit Pikrinsäure. Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 219 bis 220°.

$C_{30}H_{26}O_9N_4$. Ber. C 61,43, H 4,47. Gef. C 61,20, 61,30, H 4,40, 4,38.

1-Benzyl-3,4-dihydro-6-methoxy-7-oxy-isochinolin (XVII). Aus 5,0 g Chlorhydrat von (XVI) und 60 ccm 20%iger Salzsäure werden wie bei (VII) 3,9 g (= 95%) Chlorhydrat mit 1 Mol Kristallwasser erhalten. Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 204 bis 205°, Umwandlung bei 122°.

$C_{17}H_{20}O_3NCl$. Ber. C 63,45, H 6,26. Gef. C 63,46, 63,50, H 6,24, 6,17.

Pikrat. Aus Äthanol gelbe Blättchen vom Schmp. 222 bis 223° (Zers.).

$C_{23}H_{20}O_9N_4$. Ber. C 55,91, H 4,07. Gef. C 55,87, 55,64, H 4,14, 4,06.

1-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxy-7-oxy-isochinolin (XVIII). Aus 3,9 g Chlorhydrat von (XVII) in 100 ccm Wasser werden mit 180 mg PtO_2 nach *Adams* wie bei (VIII) 3,4 g (= 87%) Chlorhydrat in farblosen Prismen erhalten. Aus verd. Salzsäure Schmp. 209 bis 210° (Zers.) mit 1 Mol Kristallwasser.

$C_{17}H_{22}O_3NCl$. Ber. C 63,05, H 6,85. Gef. C 63,72, H 6,72.

Base. Durch Fällen der wäßr. Lösung des Chlorhydrats mit K_2CO_3. Aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 160 bis 161°.

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. CH_3O 11,52, N 5,20. Gef. CH_3O 11,53, N 5,06.

1-Benzyl-6-methoxy-7-oxy-isochinolin (XIX = B). Aus 440 mg Base (XVIII) und 220 mg Pd-Mohr nach *Willstätter* werden wie bei (IX) 280 mg (= 65%) vom Schmp. 210 bis 212° erhalten, wobei hier nur auf 60 Torr evakuiert wurde, um Substanzverluste durch Sublimation zu vermeiden. Aus Äthanol farblose Prismen vom Schmp. 214 bis 216° (Zers.).

$C_{17}H_{15}O_2N$. Ber. C 76,96, H 5,70, CH_3O 11,70.

Gef. C 76,89, 77,06, H 5,72, 5,66, CH_3O 11,54.

Chlorhydrat. Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 212 bis 213°.

Pikrat. Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 202 bis 204° mit 1 Mol Kristallwasser.

$C_{23}H_{20}O_{10}N_4$. Ber. C 53,91, H 3,93. Gef. C 53,86, 54,03, H 3,85, 3,75.

2. *Über Benzoylesterverbindungen.*

N-Phenylacetyl-3-methoxy-4-benzoyloxy-β-phenyläthylamin (XX). 3,83 g Amid (XIV) und 3,8 g Benzoylchlorid nach *Schotten-Baumann.* Aus Äthanol 3,7 g (= 71%) vom Schmp. 108°.

$C_{24}H_{23}O_4N$. Ber. C 74,01, H 5,95. Gef. C 73,97, 73,75, H 6,06, 5,90.

1-Benzyl-3,4-dihydro-6-methoxy-7-benzoyloxy-isochinolin (XXI). 1,5 g Amid (XX) in 25 ccm reinstem Toluol werden mit 1,46 g $POCl_3$ 1 Std. zum Sieden erhitzt, danach mit 75 ccm Petroläther gefällt und mit verd. Salzsäure digeriert. Ausbeute 1,5 g (= 95%). Aus Chloroform-Essigester farblose Prismen vom Schmp. 210 bis 212° (Zers.).

$C_{24}H_{22}O_3NCl$. Ber. Cl 8,69. Gef. Cl 8,74, 8,78.

Base. Farblose Nadeln vom Schmp. 93 bis 100°, die sich an der Luft zersetzen.

Pikrat. Aus Äthanol gelbe Blättchen vom Schmp. 212 bis 215°.

$C_{30}H_{24}O_{10}N_3$. Ber. C 60,00, H 4,02. Gef. C 60,05, 60,10, H 4,01, 3,97.

Zusammenfassung.

Die Synthese des 1-(3′-Methoxy-4′-oxy-benzyl)-6-methoxy-7-oxy-isochinolins und des 1-Benzyl-6-methoxy-7-oxy-isochinolins wird beschrieben. Die Substanzen wurden nach *Bischler-Napieralski* dargestellt, wobei sich der Schutz der freien phenolischen Hydroxylgruppen durch Benzylierung als zweckmäßig erwies. Die zweite Substanz konnte auch über die Benzoylesterverbindungen erhalten werden. Wegen der Empfindlichkeit der Dihydroisochinolinbasen wurde in beiden Fällen der Pyridinkern zuerst aushydriert und dann dehydriert. Die Konstitution der ersten Verbindung wurde durch Vergleich des Methylierungsproduktes des Dihydroisochinolins mit Dihydropapaveraldin sowie durch die Identität der methylierten Tetrahydrobase mit dem Tetrahydropapaverin sichergestellt.

Die Anwendung gesteuerter Elektroden auf die elektrolytische Herstellung von innigen pulverförmigen Gemischen aus Eisen und Kupfer[1].

Von

G. F. Hüttig und **R. Machenschalk.**

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz und den Laboratorien des Metallwerkes Plansee, Reutte/Tirol.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Sept. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Die Eigenschaften von Phasen, die aus einem relativ großteiligen Gemisch zweier sich gegenseitig chemisch nicht beeinflussender Komponenten bestehen, lassen sich aus den Eigenschaften der Einzelkomponenten und ihrem Mischungsverhältnis vorausberechnen[2]. In dem Maße als das Gemisch feinteiliger ist, werden Eigenschaften beobachtet („konstitutiv bedingte Eigenschaften"), welche sich nicht mehr nach einer Mischungsregel aus den Eigenschaften der Komponenten voraussagen lassen und welche zuweilen von denjenigen der beiden Einzelkomponenten stark abweichen. „Je feinteiliger ein Gemisch ist, desto mehr nähern sich seine Eigenschaften derjenigen einer chemischen Verbindung", ist eine These, die bereits vor etwa zwei Jahrzehnten *R. Willstätter* geprägt hat.

---

[1] Der Plan für die vorliegende Arbeit wurde im Juli 1951 unter Beteiligung des auf elektrochemischem und metallurgischem Gebiete führenden Forschers *Robert Müller* (geb. 9. März 1897 in Graz/Steiermark), ehemaliger ord. Professor an der Technischen Hochschule Graz, aufgestellt. Am 5. August 1951 starb *Robert Müller* in Cassel an den Folgen eines Autounfalles. Die vorliegende Arbeit ist dem Andenken dieser schaffensfreudigen, in der Blüte der Jahre dahingerafften Forscherpersönlichkeit gewidmet.

[2] Vgl. die Behandlung dieses Problems bei *K. Torkar*, Österr. Chemiker-Ztg. **53**, 160 (1952). — *G. F. Hüttig* und *R. Kieffer*, Angew. Chem. **64**, 41 (1952) u. a. O.

Die chemische Forschung hat sich mit diesem reizvollen, auf der kontinuierlichen Brücke zwischen Gemischen einerseits und chemischen Verbindungen bzw. Lösungen anderseits liegenden Neuland bis jetzt auffallend wenig beschäftigt. Hingegen macht die neuere Technik von den in dieser Richtung liegenden Möglichkeiten in bewußter Weise Gebrauch. Eisen und Kupfer können bei Zimmertemperatur keine festen Lösungen[3] und schon gar nicht chemische Verbindungen bilden. Eine Phase, die aber aus einem innigen Gemisch dieser beiden Metalle aufgebaut ist, kann neue, technisch sehr wertvolle Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen zeigen. Da solche Eigenschaftswerte weit außerhalb der aus der Mischungsregel errechneten Werte liegen können, liegen hier nicht additive, sondern konstitutiv bedingte Eigenschaften vor.

In anorganisch-präparativer Beziehung ist hier die Aufgabe erwachsen, Pulver oder kompakte Stoffe herzustellen, die aus Eisen und Kupfer in einem gewünschten Mischungsverhältnis bestehen und diese beiden Metalle möglichst feinteilig und in idealer Durchmischung enthalten. Diese technische Forderung hat unter anderem zu der Anwendung des sogenannten „Tränkverfahrens" geführt, wobei ein durch Sintern von Eisenpulver entstandener Skelettkörper oberhalb der Schmelztemperatur des Kupfers und unterhalb derjenigen des Eisens in die Kupferschmelze eingetaucht wird und sich hierbei mit Kupfer vollsaugt[4]. Laboratoriumsmäßig wurden wohl die feinteiligsten (auch elektronenmikroskopisch geprüften) Eisen/Kupfer-Gemische von *A. Vidmajer*[5] erhalten, indem unter bestimmten Umständen die Oxalate des Eisens und Kupfers gemeinsam gefällt und dann zu den Metallen reduziert wurden.

Gelegentlich der Internationalen Pulvermetallurgischen Tagung in Graz, 1948, hat *Robert Müller* gemeinsam mit *H. Krainer*[6] über die elektrolytische Herstellung von Metallegierungen mit gesteuerten Elektroden berichtet. Die Bildung der Legierung erfolgt durch gleichzeitige elektrolytische Abscheidung der Metalle aus einer wäßrigen Lösung der Salzgemische. Während die aus den erstarrten Schmelzen entstandenen Legierungen angesichts der hohen Bildungstemperatur fast immer in ihrem stabilen Zustand erhalten werden, können solche bei niederen Temperaturen vereinigten Metalle noch aktive, also thermo-

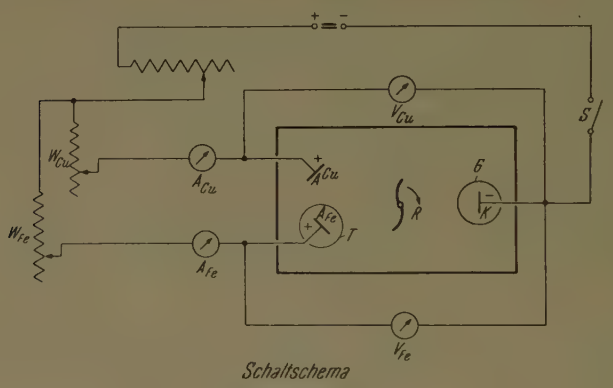
[3] Vgl. hierzu *T. S. Hutchison* und *J. Reekie*, Physic. Rev. (2) **83**, 854 (1951).

[4] *P. Schwarzkopf*, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 218 (1950). — *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Berg- u. hüttenmänn. Mh. **94**, 284 (1949). — *A. Vidmajer*, Mh. Chem. **83**, 664 (1952).

[5] *A. Vidmajer*, bisher unveröffentlicht.

[6] *R. Müller* und *H. Krainer*, bisher nur auszugsweise veröffentlicht in Der Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 179 (1948). — Vgl. auch *R. Müller*, Allgemeine und technische Elektrometallurgie. Wien: Springer-Verlag. 1932.

dynamisch instabile Zustände aufweisen. Es lag nun der Gedanke nahe, daß es auf dem gleichen Wege möglich sein könnte, auch solche Metallpaare, welche bei Zimmertemperatur zu keinerlei gegenseitiger Löslichkeit oder chemischer Verbindungsbildung befähigt sind, in einen — thermodynamisch allerdings auch instabilen — Zustand einer gegenseitigen kolloiddispersen Durchdringung überzuführen. Über die diesbezüglichen Versuche, welche an dem technisch interessierenden System Eisen/Kupfer durchgeführt wurden, wird im nachfolgenden berichtet. Die beiden Metalle, welche gemeinsam abgeschieden werden sollen,



Schaltschema

Abb. 1. Schaltschema.

K: Kathode, A_{Cu}: *Cu*-Anode, A_{Fe}: *Fe*-Anode, W_{Cu}: Widerstand am *Cu*-Stromkreis, W_{Fe}: Widerstand am *Fe*-Stromkreis, *R:* Rührer, *T:* Tondiaphragma, *G:* Auffanggefäß, *S:* Schalter, $A_{Cu,Fe}$: Amperemeter, $V_{Cu,Fe}$: Voltmeter.

werden jedes für sich als lösliche Anode einer gemeinsamen Kathode gegenübergestellt und jeder Anode ein regulierbarer Widerstand vorgeschaltet. Man kann nun bei der Elektrolyse das Verhältnis der beiden Widerstände so einstellen („steuern"), daß der Strom in einem ganz bestimmten beabsichtigten Verhältnis durch die beiden Anoden hindurchgeht und damit die Anodenmetalle in dem gewünschten Verhältnis löst.

Die Beschaffenheit der kathodischen Abscheidung ist von vielen verschiedenartigen Einflüssen abhängig. Insofern es sich um die Abscheidung eines einzigen Metalls handelt, bringt die Literatur vielseitige Hinweise, die eine feine pulverförmige Abscheidung begünstigen[7].

[7] *F. Foerster* und *O. Seidel*, Z. Elektrochem. **5**, 508 (1899) (auflockernde Wirkung von Kolloidzusätzen). — *B. Speed* und *G. W. Elmen*, Trans. Amer. Inst. electr. Engr. **47**, 429 (1928) und *J. Rossmann*, Metal. Ind. N. Y. **30**, 321, 396, 436, 468 (1932) (Forderung hoher Stromdichten und rascher Umlauf des Elektrolyten). — *D. W. Drumiler*, *R. W. Moulten* und *G. L. Putnam*, Ind. Engng. Chem. **42**, 2099 (1950) (detaillierte Angaben über Stromdichte,

Robert Müller stellt als Bedingung für eine pulverförmige Abscheidung die Förderung der Geschwindigkeit der Kristallkeimbildung und die Herabsetzung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Die Keimbildung wird durch hohe Stromdichte an der Kathode begünstigt. Die Maßnahmen, welche die Wachstumsgeschwindigkeit herabsetzen, sind die folgenden: Niedrige Ionenkonzentration an der Kathode, Anwesenheit von Elektrolyten mit kleiner Dissoziationsgeschwindigkeit (Komplexsalze), niedrige Temperaturen, Erniedrigung der Wasserstoffüberspannung, beispielsweise durch kleine Zusätze edler Metalle, Zusatz solcher Kolloide, welche die Pulverbildung begünstigen und die sich allenfalls erst an der Kathode (schwer lösliche Metallhydroxyde) bilden, geeignete Wahl der Anionen und des Lösungsmittels.

Die Literaturstellen, die sich auf eine *gemeinsame* Abscheidung verschiedener Metalle beziehen, bemühen sich (wie z. B. in der Galvanostegie) um eine kompakte festhaftende Abscheidung und es werden nur Systeme beschrieben, die im festen Zustand vollkommen oder teilweise ineinander löslich sind. Metalle, die in der Spannungsreihe voneinander weit entfernt stehen, werden sich im allgemeinen nicht gemeinsam abscheiden lassen. Aber auch dort, wo diese Voraussetzung nicht zutrifft, wird das Mischungsverhältnis in der Abscheidung praktisch nur wenig beeinflußbar sein. Das von *R. Müller* und *H. Krainer*[6] entwickelte Verfahren (vgl. Abb. 1) setzt diese Einschränkungen weitgehend herab und ist bereits mit Erfolg auf die Legierungsbildung in den Systemen Cu/Cd und Cu/Pb angewendet worden.

Das Schaltschema der von uns verwendeten Anordnung ist in Abb. 1 dargestellt. Die Kathode bestand aus einem Kupferblech 1 × 5 cm. Das an dieser zur Abscheidung gebrachte Metallpulver war sehr aktiv und gegenüber der Atmosphäre aber auch gegenüber dem stromlosen Elektrolyten sehr anfällig. Um diese Einflüsse bis zur Untersuchung oder weiteren Verarbeitung des Pulvers auszuschalten, wurde das von der Kathode abfallende Pulver in einem Glasfiltertiegel aufgefangen, dessen Boden mit einem gut eingepaßten und mit der Kathode leitend verbundenen Kupferblech bedeckt war. In diesem Zustand erfolgte auch das Verdrängen (Auswaschen) der Elektrolytflüssigkeit auf einer Nutsche bis zur Einführung des Glasfiltertiegels in die Trocknungseinrichtung. Das Trocknen erfolgte durch Einstellen in einen weithalsigen Rundkolben, der seinerseits in einem Jenaer Luftbad stand; durch einen doppelt durchbohrten Verschluß wurde ein weitgehend gereinigter und getrockneter Wasserstoffstrom hindurchgeleitet. — Die

Konzentrationen und Temperaturen). — *H. Fischer*, Z. Metallkunde **39**, 204 (1948); **41**, 151 (1950) (Wirkung von Inhibitoren); **39**, 161 (1948) (Zusammenhänge zwischen Form und Abscheidungsbedingungen). — *N. Ibl* und *G. Trümpler*, Helv. chim. Acta **33**, 1370 (1950) (Einfluß mechanischer Hindernisse in unmittelbarer Nähe der Kathode). — *G. Kortüm*, Lehrbuch der Elektrochemie. Wiesbaden: W. Klemm-Verlag. 1948 (Vermeidung der Passivierung an der löslichen Anode durch Überlagerung eines Wechselstromes über den Gleichstrom).

Kupferanode tauchte direkt in das Elektrolytbad. Die Eisenanode war von einem Tondiaphragma umgeben, innerhalb dessen sich lediglich eine Eisensalzlösung befand. Bei den späteren Versuchen wurde zwischen die Kathode und den negativen Pol der Stromquelle ein Induktorium eingeschaltet, dessen Aufgabe es war, den Strom kontinuierlich zu unterbrechen.

Aus dem getrockneten Pulver wurden in einer Handpresse unter stets den gleichen Bedingungen mit einem Druck von ungefähr 1 t/qcm Preßlinge hergestellt und sofort anschließend in einem weitgehend gereinigten Wasserstoffstrom zunächst 3 Stdn. bei 400° und eine weitere Std. bei 900° gesintert. Genau die gleiche Vorbehandlung erfuhren die durch Mischung der Pulver hergestellten Vergleichsproben.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe angegeben, bei welcher sich die erhaltenen Abscheidungen durch ihre prozentuale Zusammensetzung unterscheiden. Als Anoden wurden Sinterlinge aus elektrolytisch hergestelltem Eisen bzw. Kupfer verwendet, die im Metallwerk Plansee in Form von Zerreißstäben hergestellt waren. In der Kolonne 2 ist die Zusammensetzung des Elektrolyts angegeben. Den Kolonnen 3 bis 8 kann man die Stromstärke (Amp.) bzw. die Stromdichte d (Amp./qdm) an der Eisenanode bzw. an der Kupferanode bzw. an der Kathode entnehmen. Die Kolonnen 9 und 10 geben die Spannung zwischen der Kathode einerseits und der Eisen- bzw. Kupferanode anderseits an. Die Kolonne 11 gibt den Prozentgehalt an Fe der Abscheidung an, wie er sich nach dem *Faraday*schen Gesetz errechnen würde, die Kolonne 12 den *tatsächlich* analytisch festgestellten Gehalt (der Kupfergehalt ist jedesmal die Differenz gegen 100). In der Kolonne 13 sind die durch mikroskopische Untersuchungen ergänzten Beobachtungen über die Beschaffenheit der Abscheidung eingetragen.

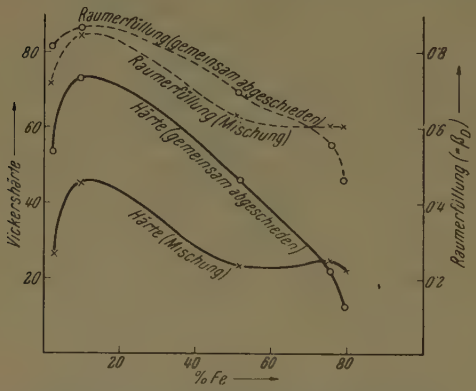


Abb. 2. Vergleich der Härte und Raumerfüllung von Sinterkörpern, bestehend aus Eisen und Kupfer, hergestellt: a) durch gemeinsame elektrolytische Abscheidung, b) durch Mischen der Pulver.

Von den aus diesen Abscheidungen hergestellten und gesinterten Preßlingen wurden die Dichte (bzw. die Raumerfüllung = beobachtete Dichte/durch theoretische Dichte des kompakten Körpers), ferner die Vickershärte mit Hilfe eines Dia-Testors, Bauart Poldihütte, von den Otto Wolpert-Werken, Ludwigshafen, bestimmt und schließlich die metallographische Untersuchung des Schliffbildes vorgenommen. In

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nr.	Elektrolyt	Fe-Anode		Cu-Anode		Kathode		Spannung Volt		Fe-Gehalt		Beobachtung bei der Abscheidung
		Amp.	d_A	Amp.	d_A	Amp.	d_K	Fe	Cu	ber. %	gef. %	
1	0,45 g $CuSO_4$; 9,55 g $FeSO_4$; 2 ccm H_2SO_4; 400 ccm H_2O.	0,95	4,7	0,05	0,25	1,0	10	25	19	94,35	79,30	Silbrig-schwarzer Fe-Niederschlag, der sich mit rotem Cu überzieht; Agglomerate; mittlere Korngröße: 2 μ.
2	0,80 g $CuSO_4$; 9,14 g $FeSO_4$; 2 ccm H_2SO_4; 400 ccm H_2O.	0,9	4,5	0,1	0,5	1,0	10	17,4	11,6	89,3	76,6	Nach anfänglicher spießiger Abscheidung wieder schwammförmige Abscheidung.
3	1,86 g $CuSO_4$; 8,2 g $FeSO_4$; 2 ccm H_2SO_4; 400 ccm H_2O.	0,8	4,0	0,2	1,0	1,0	10	9	8	77,8	51,4	Teilchengröße 2 bis 8 μ; Agglomerate bis 150 μ.
4	2,88 g $CuSO_4$; 7,12 g $FeSO_4$; 2 ccm H_2SO_4; 400 ccm H_2O.	0,7	3,5	0,3	1,5	1,0	10	13,3	12,2	67,2	9,5	Gleichmäßige schwammige Abscheidung.
5	3,74 g $CuSO_4$; 6,26 g $FeSO_4$; 2 ccm H_2SO_4; 400 ccm H_2O.	0,6	3,0	0,4	2,0	1,0	10	11,8	12,4	56,8	2,16	Schwamm-pulverförmige Abscheidung.
6	4,74 g $CuSO_4$; 5,26 g $FeSO_4$; 2 ccm H_2SO_4; 400 ccm H_2O.	0,5	2,5	0,5	2,5	1,0	10	4,9	5,4	46,7	Spuren	Reines, hellrotes Cu-Pulver abgeschieden.

dem gleichen Mischungsverhältnis wie die erhaltenen elektrolytischen Abscheidungen wurden für Vergleichszwecke auch Proben durch Mischen von Eisen- und Kupfer-Elektrolyt-Pulver hergestellt und in der gleichen Weise zu Sinterlingen verarbeitet.

In der Abb. 2 sind die Ergebnisse der Härte (Mittelwert aus fünf nahe beieinander liegenden Einzelbeobachtungen) und Raumerfüllungsbestimmungen in einem Diagramm zusammengestellt. Auf der Abszisse sind die Gewichtsprozente Eisen aufgetragen. Die voll ausgezogenen Kurven beziehen sich auf die Härte (Ordinate links), die gestrichelt gezeichneten Kurven auf die Werte für die Raumerfüllung (Ordinate rechts). In beiden Fällen sind die auf die elektrolytisch entstandenen Körper bezüglichen Kurven stark, die auf die durch Mischung entstandenen Körper bezüglichen schwach gezeichnet.

Die vorangehend beschriebene Versuchsreihe lehrt folgendes:

Mit Hilfe der hier angewandten Versuchsanordnung gelang es tatsächlich, Eisen und Kupfer gemeinsam elektrolytisch abzuscheiden. Durch Variation der Versuchsbedingungen kann man das Gewichtsverhältnis der beiden Metalle wunschgemäß beeinflussen. Unser eisenreichstes Pulver enthielt rund 80 Gew.-% Eisen. Die Pulver mit niederem Eisengehalt sind mehr duktil, die mit höherem Eisengehalt mehr spröde. Unter dem Mikroskop nimmt man Agglomerationen verschiedener Größe wahr, die aus sehr kleinen Primärteilchen bestehen (kleinste Teilchen 0,1 μ). Das Vorliegen zweier Komponenten läßt sich, von einigen Ausnahmen abgesehen, nicht erkennen. Die Verpreßbarkeit der Pulver ist gut. Pyrophore Eigenschaften wurden nicht beobachtet.

Die aus den Pulvern hergestellten Sinterlinge zeigen bei Kupfergehalten über 40% wesentlich höhere Härten als die unter gleichen Bedingungen aus Pulvergemischen hergestellten Sinterlinge (vgl. Abb. 2). Das Absinken der Härte bei den eisenreichen Pulvern ist wohl auf das stärkere Kornwachstum des Eisens und die damit verbundene schlechtere Verpreßbarkeit zurückzuführen; dies kommt auch in den niedrigen Raumerfüllungsgraden zum Ausdruck. Die Schliffbilder zeigen, daß den Sinterlingen, welche aus dem elektrolytisch hergestellten Pulvergemischen entstanden sind, eine größere Homogenität und ein höherer Dispersitätsgrad zukommt.

Es wäre vorstellbar, daß durch geeignete Maßnahmen hochdisperse Durchmischungen erhalten werden könnten, die bereits den Charakter von Legierungen haben[8]. Als solche Maßnahmen bieten sich die Einhaltung tiefer Temperaturen und der Zusatz von hochmolekularen, insbesondere kolloiden Stoffen (Inhibitoren) zum Elektrolyten an. Wir haben in dieser Beziehung die Wirkung von Gelatine, Harnstoff, Stärke

[8] Vgl. *D. Primavesi*, Schwz. P. 271172 vom 17. Mai 1947.

und Weinsäure unter verschiedenen Verhältnissen untersucht[9]. Allgemein läßt sich hierzu sagen, daß die Inhibitorenzusätze die Abscheidung sehr verlangsamen und das Pulver in einem aufgelockerten Zustand anfällt. Bei Gelatinezusatz wurde ein unerwünschtes Schäumen des Elektrolyten beobachtet.

Die vorliegende Arbeit wurde mit den Mitteln der Dr. *Paul Schwarzkopf*-Stiftung durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle unser herzlichster Dank ausgesprochen sei. Ferner danken wir Herrn Dr. *A. Vidmajer* für tatkräftige Unterstützung.

Zusammenfassung.

Unter Anwendung von „gesteuerten Elektroden" nach *R. Müller* werden innige pulverförmige Gemische von Eisen und Kupfer in verschiedenem Mischungsverhältnis auf der Kathode abgeschieden. Es werden einige Eigenschaften, insbesondere solche, welche sich auf das Verhalten bei dem Sintern beziehen, bestimmt. Unter vergleichbaren Verhältnissen ist bei Eisengehalten bis etwa 75% die Härte der aus diesen Pulvern erhaltenen Sinterlinge wesentlich höher als diejenige der Sinterlinge, die aus mechanisch gemischten Pulvern des gleichen Mischungsverhältnisses entstanden sind.

[9] Die ausführliche Beschreibung dieser Versuche ist enthalten bei *R. Machenschalk*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Graz, 1952 (nur Schreibmaschinenexemplar).

Konstitutionsermittlung von Peptiden.

II. Die Bestimmung der *Amino*säure[2], der ihr benachbarten und der Amino*säure*[2] in Tri- und Tetrapeptiden.

VI. Mitteilung über Peptide[1].

Von

F. Wessely, K. Schlögl und E. Wawersich.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. Sept. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

In der vorigen Mitteilung[1] konnten wir zeigen, daß die Alkalibehandlung von Carbalkoxy-tripeptiden zu Carbonyl-aminosäurepeptiden I führt, die bei anschließender Säurehydrolyse die *Amino*säure[2] und die ihr benachbarte als Hydantoin abspalten. Es wurde auch in einem Falle die Bestimmung der Amino*säure*[2] beschrieben, die durch Natriumborhydridreduktion des mit $SOCl_2$ behandelten Carbonyl-aminosäurepeptides I erfolgte. Dabei wird die Amino*säure* zum Alkohol reduziert und fehlt dann im Papierchromatogramm des hydrolysierten Produktes, nachdem der Aminoalkohol durch Extraktion entfernt wurde.

Wir haben nun in Fortführung dieser Arbeiten die Methode zur Bestimmung der *Amino*säure und der ihr benachbarten an einigen weiteren Tripeptiden sowie an einem Tetrapeptid studiert und konnten zeigen, daß die Methode in allen Fällen, auch dort, wo die Bedingungen für die Abspaltung des Hydantoins — wie in der vorigen Mitteilung ausführlicher diskutiert — ungünstig liegen, brauchbare und eindeutige Resultate liefert. Ebenso haben wir das Verfahren zur Bestimmung der Amino*säure* an weiteren Beispielen — bis zum Tetrapeptid — erprobt. Zuletzt

---

[1] V. Mitteilung: *F. Wessely, K. Schlögl* und *G. Korger*, Mh. Chem. **83**, 1156 (1952); siehe auch Nature (London) **169**, 708 (1952).

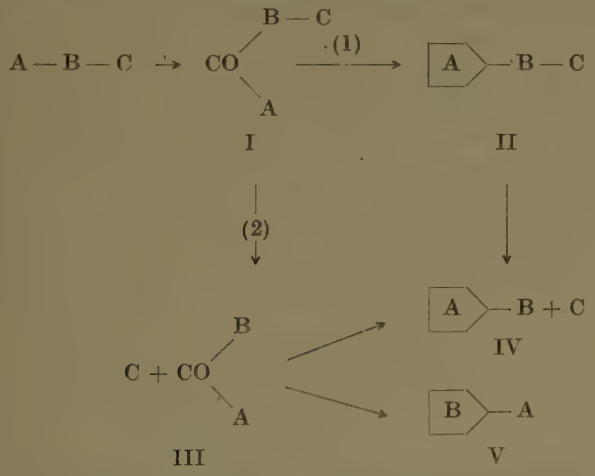
[2] Nach einem Vorschlag von *S. W. Fox*, Adv. Prot. Chem. **2**, 155 (1945), wollen wir die Aminosäure, die die freie Aminogruppe eines Peptides trägt, als *Amino*säure, die am Carboxylende befindliche als Amino*säure* bezeichnen.

wurde die Möglichkeit der Umlagerung isomerer Hydantoine ineinander näher untersucht. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

Wie in der vorigen Mitteilung näher erörtert, kann die Bildung des Hydantoins bei der Säurebehandlung eines aus dem Peptid A—B—C entstandenen Carbonyl-*amino*säure-peptides I im wesentlichen auf 2 Wegen erfolgen:

1. kann I primär Ringschluß zum Hydantoinpeptid[3] II erleiden, was besonders dann der Fall sein wird, wenn der Rest der Aminosäure A groß gegen den von B ist (der Ringschluß von Hydantoinen erfolgt um so leichter, je größer der Rest am C-Atom 5 ist[4]), und

2. kann zuerst Spaltung der Peptidbindung B—C von I erfolgen, wobei der Ringschluß der entstehenden Carbonyl-bisaminosäure III zum Hydantoin wieder im wesentlichen von der Größe der Reste von A und B gesteuert werden wird. Prinzipiell können also die beiden möglichen Hydantoine IV und V nebeneinander entstehen.



(Über die vereinfachte Darstellung der Hydantoine vgl. vorige Mitteilung[1].)

Die in der vorigen Mitteilung beschriebenen 5 Peptide, bei denen in 4 Fällen der Rest von A größer als der von B war (in einem Falle gleich), lieferten durchwegs Hydantoine der Formel IV, bei denen die *Amino*säure in den Hydantoinring eingebaut ist.

In vorliegender Arbeit haben wir nun 3 Tripeptide (Gly-Tyr-Gly, Ala-Leu-Gly und Gly-Ala-Gly) untersucht, bei denen also die „schwere" Aminosäure in der Mitte steht und bei denen ein primärer Ringschluß zum Hydantoinpeptid II nicht begünstigt erscheint. Auch hier lieferte die neue Methode eindeutige Ergebnisse, nur besaßen die Hydantoine, soweit sie isoliert werden konnten, die stabilere Struktur (in diesen Fällen V), so daß für die Bildung dieser Produkte Möglichkeit 2 obigen

[3] *K. Schlögl, F. Wessely* und *G. Korger*, Mh. Chem. **83**, 493 (1952).

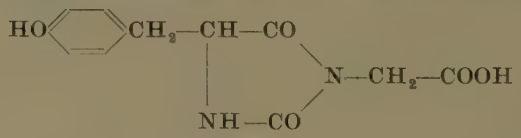
[4] *E. Ware*, Chem. Reviews **46**, 403 (1950).

Schemas angenommen werden muß, da auch eine Umlagerung isomerer Hydantoine ineinander (IV in V oder umgekehrt) unter den hier herrschenden Bedingungen — wie weiter unten gezeigt werden wird — als unwahrscheinlich abzulehnen ist.

Es kann also — wie schon in der letzten Mitteilung vermutet — aus der Konstitution des Hydantoins kein Rückschluß auf die Reihenfolge der Aminosäure A und B im Peptid gezogen werden. Jedoch erlauben zahlreiche Methoden zur Bestimmung der *Amino*säure[5] eine Klärung dieser Frage.

Der Abbau des Tripeptides Glycyl-L-tyrosyl-glycin schien uns deshalb interessant, weil wir an Hand der Ergebnisse, die wir beim Abbau des isomeren Tyrosyl-glycyl-glycins erhalten hatten[1], direkte Vergleichsmöglichkeiten für die gebildeten Hydantoine besaßen.

Dazu wurde der nach *Th. Posternak* und *S. Grafl*[6] dargestellte Cbzo-Gly-Tyr-Gly-äthylester in der üblichen Weise[1] 2 Stdn. mit 3 Mol Alkali behandelt, anschließend mit dem Säureäquivalent neutralisiert und der wäßrigen Lösung das Carbonyl-aminosäure-peptid Gly-CO-Tyr-Gly durch Ätherextraktion entzogen, wodurch es wohl nicht kristallisiert, aber frei von Verunreinigungen (Aminosäuren oder Peptid) erhalten wurde. Saure Hydrolyse und anschließende Ätherextraktion lieferte ein Hydantoin, das mit dem aus Tyr-Gly-Gly erhaltenen identisch war (Schmp. und Mischschmp. der Hydantoine und der Äthylester) und das somit als 5-(p-Oxybenzyl)-hydantoin-3-essigsäure VI anzusprechen ist. Es wurde



VI

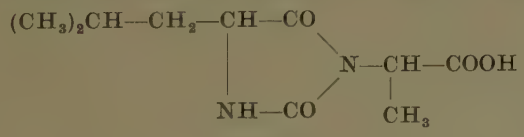
also hier zweifellos primär Gly-CO-Tyr-Gly in Gly-CO-Tyr und Glycin gespalten, wobei der Ringschluß der Carbonyl-bisaminosäure dann in Richtung des stabileren Produkts erfolgte. Das in der wäßrigen Lösung enthaltene Glycin war mit etwas Tyrosin verunreinigt, wie überhaupt bei den hier geprüften Tripeptiden — zum Unterschied von den früher untersuchten, die eine für den Ringschluß zum Hydantoinpeptid bevorzugte Struktur besaßen — zu bemerken war, daß die Amino*säure* mit den beiden anderen Aminosäuren leicht verunreinigt war, während Hydrolyse des Hydantoins nur die *Amino*säure und die ihr benachbarte, frei von Amino*säure* lieferte.

---

[5] *S. W. Fox*, Adv. Prot. Chem. **2**, 155 (1945). — *F. Sanger*, ebenda **7**, 1 (1952). — *K. Schlögl*, Österr. Chemiker-Ztg., im Druck.

[6] Helv. chim. Acta **28**, 1258 (1945).

Der Abbau des 2. Tripeptides, des DL-Alanyl-DL-leucyl-glycins, dargestellt nach *E. Fischer*[7], verlief prinzipiell analog. Das gut kristallisierte Carboäthoxy-peptid haben wir mit Lauge umgelagert und das Carbonylaminosäure-peptid Ala-CO-Leu-Gly mit Äther extrahiert. Es war nur amorph, zeigte bei der Äquivalentsgewichtsbestimmung etwas zu hohe Werte, konnte jedoch beim vorsichtigen Verestern mit äthanol. HCl in den kristallisierten Diäthylester übergeführt werden. Dieser sowohl, wie die freie Dicarbonsäure gab beim Erhitzen mit HCl ein rohes Hydantoin, das nach Druckhydrolyse im Papierchromatogramm nur Alanin und Leucin zeigte, während das in der wäßrigen Lösung enthaltene Glycin mit wenig Leucin und Alanin verunreinigt war, deren Menge um so mehr zunahm, je länger das Ala-CO-Leu-Gly mit HCl erhitzt worden war. Aus dem rohen Hydantoin, das glasig anfiel, konnte beim Behandeln mit Wasser wenig einer kristallisierten Verbindung erhalten werden, die nach den Analysenwerten und nach Konstitutionsermittlung mit Natriumborhydrid (siehe vorige Mitteilung) als 5-Isobutylhydantoin-3-α-propionsäure VII anzusprechen ist. Der nicht kristallisierende Rückstand lieferte beim Abbau ein Gemisch von Alanin und



VII

Leucin und scheint somit ein Gemisch der beiden isomeren Hydantoine darzustellen. Die Verhältnisse werden hier noch durch die beiden asymmetrischen C-Atome kompliziert.

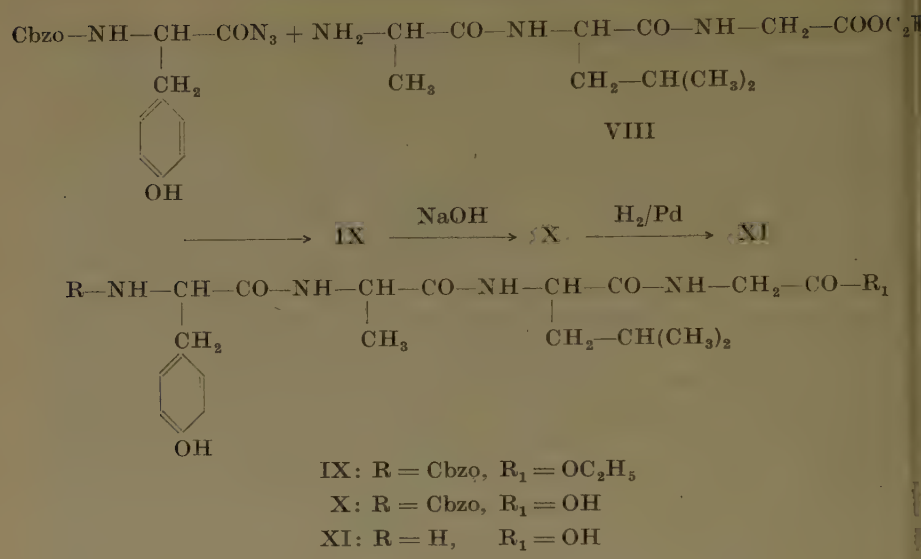
Das letzte Tripeptid Glycyl-DL-alanyl-glycin[8] bauten wir wieder im Halbmikromaßstab ab, wobei wir von 0,1 g Carboäthoxy-peptid ausgingen und wie üblich verfuhren.

Zur Darstellung des bisher nicht beschriebenen Tetrapeptides L-Tyrosyl-DL-alanyl-DL-leucyl-glycin XI wurde der Äthylester VIII des erwähnten Tripeptides Ala-Leu-Gly mit N-Cbzo-L-tyrosinazid gekuppelt, wobei in guten Ausbeuten der N-Cbzo-tetrapeptid-äthylester IX erhalten wurde. Dieser konnte zum N-Cbzo-tetrapeptid X verseift werden, aus dem wir durch Abhydrierung der N-Cbzo-gruppe in üblicher Weise wenig des freien Tetrapeptides XI erhalten konnten.

Zum Abbau verwendeten wir den Cbzo-tetrapeptidester IX. Als Hydantoin war hier die 5-(p-Oxybenzyl)-hydantoin-3-α-propionsäure

[7] Liebigs Ann. Chem. **340**, 123 (1905).

[8] Für die Überlassung von Peptiden sind wir Herrn Dir. Dr. *F. Mietzsch*, Bayerwerke Elberfeld, und der Fa. Hoffmann-La Roche, Basel, zu großem Dank verpflichtet.



IX: R = Cbzo, $R_1 = OC_2H_5$
X: R = Cbzo, $R_1 = OH$
XI: R = H, $R_1 = OH$

zu erwarten, die in der Literatur bereits beschrieben ist[9]. Sie besitzt aber infolge der beiden Asymmetriezentren ein Schmelzpunktsintervall von 168 bis 190°, ist überdies in Wasser und Äthanol so leicht löslich, daß wir sie infolge der uns zur Verfügung stehenden geringen Menge nicht kristallin erhalten konnten. Nach Hydrolyse war aber im Papierchromatogramm nur Alanin und Tyrosin zu finden, während nach Abbau mit $NaBH_4$ nur Tyrosin zu finden war, ein Beweis für die angenommene Struktur.

Die nach Extraktion des Hydantoins verbleibende wäßrige Lösung enthielt im Papierchromatogramm Leucin und Glycin, das noch mit Spuren Tyrosin und Alanin verunreinigt war. Es war also gelungen, die Struktur des Tetrapeptides insofern zu bestimmen, als die beiden Hälften des Moleküls (Tyrosin und Alanin einerseits, Leucin und Glycin anderseits) bekannt waren. Zusammen mit der noch zu besprechenden Bestimmung der Amino*säure*, die die Reihenfolge Leucin-Glycin festlegte, waren die Möglichkeiten für die Konstitution des Tetrapeptides auf 2 (Tyr-Ala-Leu-Gly oder Ala-Tyr-Leu-Gly) eingeschränkt, während sich aus der durch Hydrolyse und Papierchromatographie erhaltenen Kenntnis der 4 am Aufbau beteiligten Monoamino-monocarbonsäuren — für den Fall eines unbekannten Peptides — 24 Möglichkeiten ergeben hätten.

Die in der vorigen Mitteilung[1] kurz erwähnte Möglichkeit zur Bestimmung der Amino*säure* — beschrieben für den Fall des Leu-Gly-Phe —

[9] *D. A. Hahn* und *E. Gilman*, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2941 (1925).

haben wir näher untersucht und in den geprüften Fällen als anwendbar gefunden.

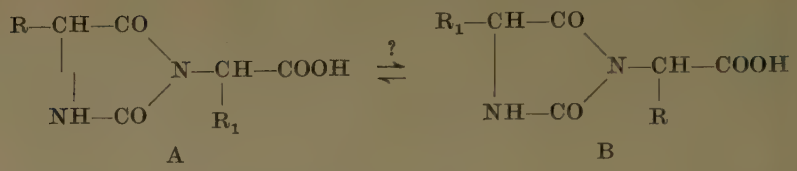
Die Bestimmung der Amino*säure* beruht auf der Reduktion des Säurechlorides des bei der Umlagerung erhaltenen Carbonyl-*amino*säure-peptides I bzw. des N-Carbalkoxy-peptides mit $NaBH_4$. Im Papierchromatogramm fehlt dann nach Hydrolyse und Entfernung des gebildeten Aminoalkohols die Amino*säure*, die die freie Carboxylgruppe des Peptides trug. Kurze Behandlung der angeführten Verbindungen mit $SOCl_2$ (10 bis 12 Min. bei 40 bis 50°) führt zu rotgefärbten Produkten, die nicht gereinigt und näher untersucht, sondern direkt der Reduktion mit $NaBH_4$ unterworfen wurden.

Die Carbonyl-aminosäure-peptide scheinen in allen Fällen mit $SOCl_2$ zu den Hydantoinpeptiden ringzuschließen, da immer nur die Amino*säure*, nicht aber auch die *Amino*säure im Papierchromatogramm fehlte. Näheres darüber wurde bereits in der vorigen Mitteilung ausgeführt.

Wir haben mit dieser Methode die Amino*säure* in folgenden Peptiden bestimmt und eindeutige Resultate erhalten: Alanyl-glycin[8] (als N-Carboäthoxy-Ala-Gly), Alanyl-leucyl-glycin (als N-Carboäthoxy-Ala-Leu-Gly und Ala-CO-Leu-Gly) und Tyrosyl-alanyl-leucyl-glycin (als Tyr-CO-Ala-Leu-Gly). In allen diesen Fällen fehlte die Amino*säure* im Papierchromatogramm völlig oder war nur in solchen Spuren vorhanden, daß eine eindeutige Entscheidung ohne weiteres möglich war.

Zusammen mit der Methode zur Bestimmung der *Amino*säure und der ihr benachbarten sind wir also imstande, bei Tri- und Tetrapeptiden einfacheren Baues die Möglichkeiten, die sich aus der Kenntnis der am Bau beteiligten Aminosäuren ergeben, von 6 bzw. 24 auf 2 einzuschränken. (Für den Fall, daß die Peptide aus 3 bzw. 4 verschiedenen Monoamino-monocarbonsäuren aufgebaut sind.) Bei Tripeptiden wird in den meisten Fällen ja schon die Bestimmung der *Amino*säure und der ihr benachbarten genügen, woraus sich die Kenntnis der Amino*säure* leicht ergibt, obwohl zur Bestätigung dieser Ergebnisse die Bestimmung der Amino*säure* gute Dienste leistet, während sie bei Dipeptiden allein erlaubt, die Konstitution des Peptides zu ermitteln. Bei Tetrapeptiden wird, wie schon erwähnt, die Reihenfolge der Aminosäuren 3 und 4 festgelegt, deren Kenntnis aus der Hydrolyse des Hydantoins, das aus Aminosäure 1 und 2 aufgebaut ist, hervorgeht.

Im Zusammenhang mit der Frage der Abspaltung des Hydantoins aus dem Carbonyl-aminosäure-peptid war das Problem einer eventuellen Umlagerung eines Hydantoins A in das Hydantoin B (wenn der Rest R_1 größer als R ist) durch Erhitzen mit Säuren aufgetaucht. Da diese Frage auch von allgemeinerer Bedeutung in bezug auf die Stabilität des Hydantoinringes schien, haben wir uns etwas näher damit befaßt. Daß die bei der alkalischen Aufspaltung erhältlichen Carbonyl-



bisaminosäuren bei Säurebehandlung nur in der Richtung der bevorzugteren Struktur ringschließen, war schon bekannt[4].

Zur Klärung dieser Frage schien uns das Paar der isomeren Hydantoine, die aus Glycin und Phenylalanin aufgebaut sind (XII und XIV), geeignet, da infolge der großen Unterschiede der Reste ($C_6H_5CH_2$ bzw. H) die Effekte besonders deutlich sein mußten. Zu diesem Zwecke haben wir den bisher nicht beschriebenen Hydantoin-3-β-phenyl-α-propionsäure-äthylester XIII durch 2tägiges Erhitzen von Hydantoin-Na mit β-Phenyl-α-brom-propionsäure-äthylester dargestellt. Neben einem Teil nicht umgesetzten Brom-esters konnte auch eine beträchtliche Menge Zimtsäureester nachgewiesen werden. Außerdem wurde neben dem gewünschten Produkt XIII auch wenig des isomeren 5-Benzyl-hydantoin-3-essigesters isoliert und durch Analyse, Schmp. und Mischschmp. identifiziert. Dieser war wahrscheinlich durch Aufspaltung des primär gebildeten Hydantoins XIII durch etwas überschüssiges Alkali und Ringschluß bei der anschließenden Destillation zum stabileren Produkt oder eventuell durch Substitution eines H-Atoms am C-Atom 5 entstanden. Der Ester XIII ließ sich erst nach mehrstündigem Erhitzen mit HCl zur freien Säure XIV verseifen, die in mäßigen Ausbeuten erhalten, nach öfterem Umlösen den Schmp. 190 bis 193° zeigte und mit 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure eine starke Depression gab, während Verseifung mit 1 Mol Alkali unbefriedigend verlief. Die Konstitution von XIV wurde wie folgt bewiesen:

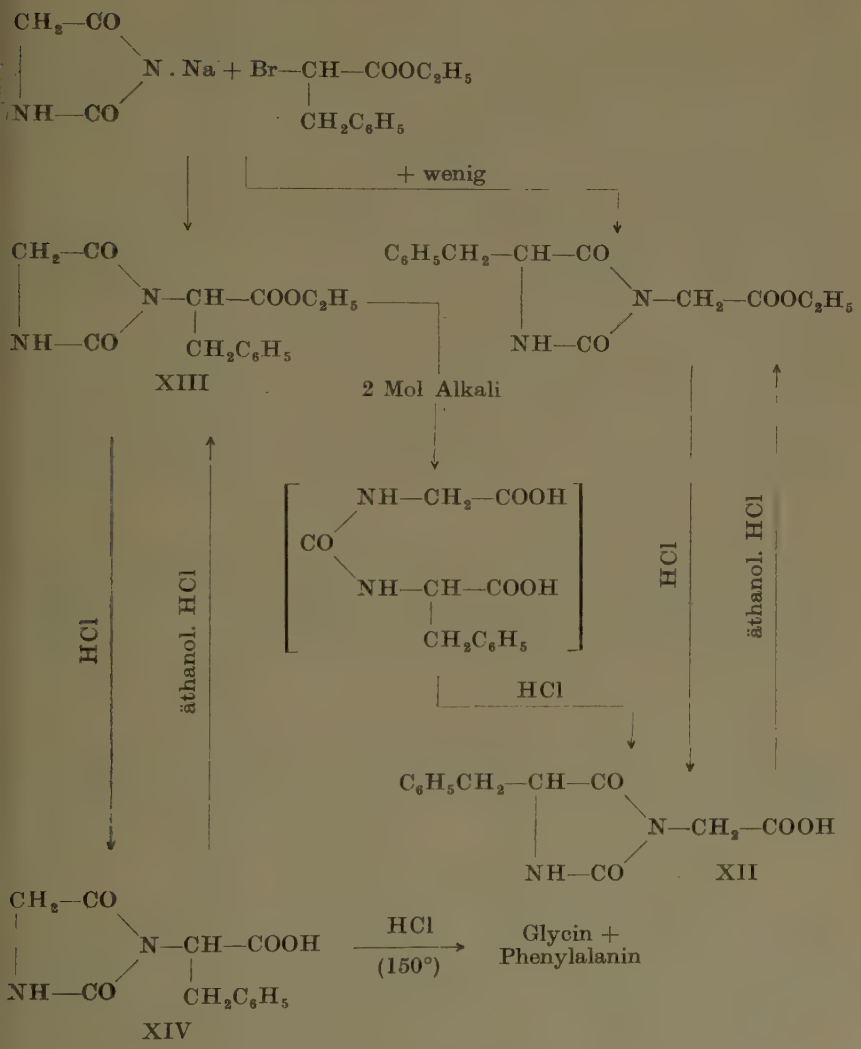
1. Druckhydrolyse mit HCl gab Glycin und Phenylalanin.

2. Abbau mit $NaBH_4$ zeigte im Papierchromatogramm nur Glycin neben ganz wenig Phenylalanin.

3. Verestern der freien Säure XIV führte wieder zum Ester XIII und

4. Erhitzen des Esters XIII mit 2 Mol Alkali (Ringaufspaltung!) und anschließendes Behandeln mit HCl in der Hitze lieferte 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure.

Als wir nun XIV durch 3 Stdn. mit HCl (1 : 1) erhitzten (das sind die Bedingungen, denen die Hydantoine beim Peptidabbau im allgemeinen ausgesetzt werden), zeigte sich, daß der Schmp., der vorher 190 bis 193° betragen hatte, sich nur unwesentlich änderte (189 bis 193°), während XIV mit zirka gleichen Mengen XII einen Mischschmp. von 156 bis 165° gibt. Es war also eine Umlagerung, wenn überhaupt, nur in untergeordnetem Maß eingetreten.



Experimenteller Teil.

a) Bestimmung der *Amino*säure und der ihr benachbarten.

1. Im Glycyl-L-tyrosyl-glycin.

Carbonyl-(glycin)-(tyrosyl-glycin). 0,91 g N-Cbzo-glycyl-L-tyrosyl-glycin-äthylester[6] wurden mit 6 ml 1 n NaOH (3 Mol) $2^1/_2$ Stdn. am Wasserbad erhitzt. Anschließend wurde mit 6 ml 1 n HCl neutralisiert und mit Äther im Apparat erschöpfend extrahiert. Der Ätherrückstand wog 0,6 g (87% d. Th.). Gelbliches, amorphes Pulver, leicht wasserlöslich.

5-(p-Oxybenzyl)-hydantoin-3-essigsäure (VI). 0,6 g Gly-CO-Tyr-Gly wurden mit 15 ml HCl (1 : 1) $2^1/_2$ Stdn. zum Sieden erhitzt, im Vak. abge-

dampft, in wenig Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt (0,4 g = 86% d. Th.) wurde 2mal aus Wasser umgelöst und schmolz von 221 bis 224°[10]. Mischschmp. mit dem in der vorigen Mitteilung[1] beschriebenen Produkt: 221 bis 224°. Ein Teil wurde mit konz. HCl 6 Stdn. bei 150° hydrolysiert und gab im Papierchromatogramm Glycin und Tyrosin.

5-(p-Oxybenzyl)-hydantoin-3-essigsäure-äthylester. 0,2 g VI lösten wir in 10 ml absol. Äthanol, sättigten mit HCl-Gas und erhitzten noch 30 Min. zum Sieden. Der Abdampfrückstand, 1mal aus Äthanol umgelöst (Nadeln), schmolz von 195 bis 197° und gab keine Depression im Mischschmp. mit einer authentischen Probe.

2. *Im* DL-*Alanyl-*DL-*leucyl-glycin.*

*N-Carboäthoxy-*DL-*alanyl-*DL-*leucyl-glycin.* 2 g Tripeptid[7], in 8 ml 1 n NaOH (1 Mol) gelöst, wurden bei 0° mit 1,0 g (1,2 Mol) Äthylchlorkohlensäureester und verd. Sodalösung in üblicher Weise acyliert. Nach dem Ansäuern mit konz. HCl auf pH 3 fiel nach einigem Stehen auf Eis ein dichter Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Ausbeute 1,95 g (76% d. Th.). Aus Wasser Blättchen. Schmp. 179 bis 181°.

$C_{14}H_{25}O_6N_3$. Ber. N 12,69, Äqu.-Gew. 331. Gef. N 13,03, Äqu.-Gew. 332 (titr.).

Carbonyl-(alanin)-(leucyl-glycin). 0,66 g Carboäthoxy-tripeptid wurden mit 8 ml 0,5 n NaOH (2 Mol) durch 2stünd. Erhitzen in das Carbonyl-aminosäure-peptid umgelagert und dieses nach Neutralisation mit 4 ml 1 n HCl der Lösung durch Ätherextraktion entzogen. Ausbeute 0,56 g (92% d. Th.) amorphes Pulver.

$C_{12}H_{21}O_6N_3$. Ber. Äqu.-Gew. 151,6. Gef. Äqu.-Gew. 174.

Diäthylester des Carbonyl-aminosäure-peptides Ala-CO-Leu-Gly. 0,1 g obigen Produktes haben wir 10 Min. mit gesättigter äthanol. HCl erhitzt. Der Abdampfrückstand kristallisierte auf Ätherzusatz und wurde aus wenig Äthanol-Äther-Petroläther umgelöst. Stäbchen. Schmp. 154 bis 157°.

$C_{16}H_{29}O_6N_3$. Ber. C 53,46, H 8,13, OC_2H_5 25,08.
Gef. C 53,60, H 8,40, OC_2H_5 25,09.

5-Isobutyl-hydantoin-3-α-propionsäure (VII). 0,25 g Ala-CO-Leu-Gly haben wir 2 Stdn. mit HCl (1 : 1) zum Sieden erhitzt und den Abdampfrückstand in Wasser aufgenommen. Dabei blieben 0,03 g (16% d. Th.) ungelöst, wurden abfiltriert und aus Wasser umgelöst. Blättchen. Schmp. 168 bis 174°.

$C_{10}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 12,27. Gef. N 12,47.

Der Mutterlauge wurde das restliche Hydantoin durch Ätherextraktion entzogen; es konnte aber nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden. Nach Hydrolyse dieses Produktes durch 5 Stdn. bei 150° mit konz. HCl war im Papierchromatogramm nur Leucin und Alanin zu finden, während die wäßr. Lösung aus dem Extraktor Glycin enthielt, das durch Leucin und Alanin verunreinigt war. Die Menge dieser beiden Aminosäuren ging jedoch stark zurück, wenn das Erhitzen des Carbonyl-aminosäure-peptides mit HCl nur $^1/_2$ Std. durchgeführt wurde.

[10] Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

Konstitutionsbeweis von VII durch Abbau mit $NaBH_4$.

Zirka 25 mg des kristallisierten Hydantoins VII wurden durch 1stünd. Erhitzen mit 1 ml $SOCl_2$ ins Säurechlorid übergeführt. Nach Abdampfen des $SOCl_2$ im Vak. wurde noch mehrere Stdn. im Exsikkator über KOH aufbewahrt, hierauf in 5 ml absol. Dioxan gelöst und mit 0,1 g $NaBH_4$ 2 Stdn. im sied. Wasserbad erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels haben wir den Rückstand vorsichtig mit Wasser zersetzt, mit $NaHCO_3$ gesättigt und im Apparat mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand (Hydantoinalkohol) wurde 5 Stdn. bei 150 bis 160° mit konz. HCl hydrolysiert, der Abdampfrückstand in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen verd. NaOH auf pH 8 gebracht und erneut mit Äther zur Entfernung des Aminoalkohols extrahiert. Endlich wurde die wäßr. Lösung mit HCl eben angesäuert, im Vak. zur Trockene gebracht, erneut in Wasser gelöst, mit Tierkohle gereinigt, und nach dem neuerlichen Eindampfen der Rückstand mit absol. Äthanol ausgekocht. Die alkohol. Lösung zeigte im Papierchromatogramm Leucin, das durch Spuren Alanin verunreinigt war.

Das nicht kristallisierte Hydantoin gab beim geschilderten Abbau ein Gemisch von Leucin und Alanin (vgl. S. 1429).

3. Im Glycyl-DL-alanyl-glycin.

N-Carboäthoxy-glycyl-DL-alanyl-glycin. 0,25 g Tripeptid[8] wurden in üblicher Weise in die Carboäthoxyverbindung übergeführt. Da diese leicht wasserlöslich ist, mußte sie durch Eindampfen der Reaktionsmischung im Vak. und Auskochen des Rückstandes mit absol. Äthanol gewonnen werden. Sie stellte ein Glas dar, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

$C_{10}H_{17}O_6N_3$. Ber. Äqu.-Gew. 275. Gef. Äqu.-Gew. 280.

Der Abbau des Peptides wurde mit 0,1 g Carbäthoxyverbindung in der schon öfter beschriebenen Weise ausgeführt, wobei die vom Hydantoin durch Ätherextraktion befreite wäßr. Lösung neben viel Glycin wenig Alanin als Verunreinigung enthielt.

4. Im L-Tyrosyl-DL-alanyl-DL-leucyl-glycin XI.

DL-Alanyl-DL-leucyl-glycyl-äthylester (VIII). 1,0 g Tripeptid[7] suspendierten wir in 20 ml absol. Äthanol und sättigten unter Kühlung mit HCl-Gas. Anschließend wurde noch 5 Min. zum Sieden erhitzt und dann im Vak. abgedampft. Das Esterchlorhydrat hinterblieb als pulvrige, etwas hygroskopische Masse, die sich nicht umlösen ließ. Sie wurde zur Analyse 2mal mit Äthanol abgedampft und längere Zeit im Exsikkator über KOH getrocknet.

$C_{13}H_{25}O_4N_3 \cdot HCl$. Ber. Cl 10,95, OC_2H_5 13,92.
Gef. Cl 10,38, OC_2H_5 13,61.

Aus dem Chlorhydrat wurde der Ester in üblicher Weise mit Kaliumkarbonat und Essigester in Freiheit gesetzt. Ausbeute 0,9 g (81% d. Th.) glasiges Öl. $R_F = 0{,}71$ (Schleicher-Schüll 2043b, Butanol-Eisessig-Wasser 4 : 1 : 5).

N-Cbzo-L-tyrosyl-DL-alanyl-DL-leucyl-glycin-äthylester (IX). 0,45 g N-Cbzo-L-tyrosin-hydrazid wurden in einer Mischung von 7 ml Wasser und 2 ml konz. HCl gelöst und unter Kühlen und Rühren mit einer Lösung von 0,10 g $NaNO_2$ (1 Mol) in 2 ml Wasser diazotiert. Das Azid wurde mit

15 ml eiskaltem Essigester ausgeschüttelt, die Lösung nacheinander mit Wasser, $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen, kurz über Na_2SO_4 getrocknet und mit einer Lösung von 0,6 g Ester VIII (1,5 Mol) in 15 ml Essigester vereinigt. Nach 4stünd. Stehen auf Eis und 12stünd. Stehen bei Zimmertemp. haben wir mit verd. HCl, $NaHCO_3$-Lösung und Wasser durchgeschüttelt und den Essigester im Vak. verdampft. Ausbeute 0,6 g (75% d. Th.). Aus Chloroform-Äther gallertig. Zerfließt von 115 bis 121°. *Millon*sche Reaktion positiv.

$C_{30}H_{40}O_8N_4$. Ber. N 9,58, OC_2H_5 7,70. Gef. N 9,87, OC_2H_5 8,00.

N-Cbzo-L-tyrosyl-DL-alanyl-DL-leucyl-glycin (X). 0,22 g IX verseiften wir mit 1,1 ml 1 n NaOH (3 Mol) $^1/_2$ Std. bei Zimmertemp. Nach Zusatz von 1,1 ml 1 n HCl fiel ein zäher Niederschlag aus, von dem abdekantiert wurde. In wenig Äthanol gelöst, konnte die Verbindung mit Wasser ausgefällt werden und ließ sich nach dem Trocknen pulvern. Ausbeute 0,19 g (90% d. Th.). Schmp. 95 bis 105° (Zers.).

$C_{28}H_{36}O_8N_4$. Ber. Äqu.-Gew. 556. Gef. Äqu.-Gew. 551.

L-Tyrosyl-DL-alanyl-DL-leucyl-glycin (XI). 0,15 g X wurden in 20 m Methanol gelöst und mit 0,3 g Pd-Tierkohle (10%) mehrere Stdn. unter geringem Wasserstoffdruck geschüttelt. Die filtrierte Lösung wurde im Vak. eingedampft und der feste Rückstand aus zirka 80%igem Äthanol umgelöst. Das Peptid zersetzt sich gegen 215°. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Äthanol. Die *Millon*sche Reaktion ist positiv. Im Papierchromatogramm war ein einheitlicher, schwach violetter Fleck mit einem R_F-Wert von 0,75 zu finden (Schleicher-Schüll 2043b, Butanol-Eisessig-Wasser 4 : 1 : 5).

$C_{20}H_{30}O_6N_4$. Ber. N 13,26. Gef. N 13,41.

Abbau des Cbzo-tetrapeptidesters IX. Dieser Abbau wurde mit 0,3 g IX in der bereits mehrfach beschriebenen Weise ausgeführt. Die Umlagerung erfolgte durch 2stünd. Erhitzen mit 3 Mol 0,5 n Alkali, die Abspaltung des Hydantoins aus dem Carbonylaminosäurepeptid Tyr-CO-Ala-Leu-Gly durch $1^1/_2$stünd. Kochen mit HCl (1 : 1).

Das durch Ätherextraktion gewonnene Hydantoin konnte nicht kristallin erhalten werden. Ein Teil wurde 5 Stdn. bei 150° hydrolysiert und zeigte im Papierchromatogramm ausschließlich Alanin und Tyrosin, während der Abbau mit $NaBH_4$ in der beim Hydantoin VII beschriebenen Weise die Konstitution einer 5-(p-Oxybenzyl)-hydantoin-3-α-propionsäure bewies. In der wäßr. Schicht waren nach Abtrennung des Hydantoins Glycin und Leucin enthalten, die durch ganz wenig Tyrosin und Spuren Alanin verunreinigt waren.

b) Bestimmung der Aminosäure.

Diese Bestimmung sei für den Fall des Peptides DL-Alanyl-DL-leucyl-glycin näher beschrieben. Sie wurde in den Fällen der übrigen untersuchten Peptide (Ala-Gly, Tyr-Ala-Leu-Gly) analog ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial kann sowohl das Carbalkoxy-peptid, wie das Carbonyl-aminosäure-peptid verwendet werden.

0,1 g Ala-CO-Leu-Gly wurden mit 1 ml $SOCl_2$ $^1/_2$ Std. auf 40 bis 50° erwärmt (beim Carboäthoxy-peptid nur 10 Min.), das $SOCl_2$ hierauf im Vak. abgedampft und der braunrote Rückstand 2 bis 3 Stdn. im Exsikkator über KOH getrocknet. Nun haben wir in wenig absol. Dioxan gelöst, mit

0,2 g $NaBH_4$ versetzt und 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Abdampfrückstand wurde mit Wasser zersetzt und die mit Na_2CO_3 gesättigte Lösung im Apparat mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde durch 5 Stdn. bei 150° mit konz. HCl hydrolysiert (im Falle des Carbäthoxy-peptides genügt mehrstünd. Kochen) und dieses Hydrolysat, genau wie bei der Konstitutionsbestimmung des Hydantoins VII angegeben, weiter behandelt. Die resultierende wäßr. Lösung enthielt laut Papierchromatogramm nur mehr Alanin und Leucin ohne jede Spur von Glycin.

Analog eindeutige Ergebnisse wurden bei den anderen Peptiden erhalten.

Synthese von:

Hydantoin-3-β-phenyl-α-propionsäure-äthylester (XIII). 2 g Hydantoin suspendierten wir in einer Lösung von 0,46 g Na (1 Mol) in 40 ml absol. Äthanol und erhitzten $1^1/_2$ Stdn. unter Rückfluß. Hierauf wurden 5,2 g (1 Mol) β-Phenyl-α-brom-propionsäureäthylester zugegeben und weitere 48 Stdn. erhitzt. Nachdem von wenig Niederschlag abfiltriert worden war, wurde im Vak. zur Trockene gedampft, in wenig Wasser aufgenommen und gut ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde im Kugelrohr zuerst bei 12 Torr und 140 bis 150° Luftbadtemp. behandelt. Dabei gingen 2 g leichtbewegliches Öl über, das sich als Gemisch von Phenyl-brompropionsäureester und Zimtsäureester (Verseifung zur Zimtsäure!) erwies.

Der noch verbleibende Rest wurde bei 0,001 Torr und 175 bis 185° destilliert. 2,1 g (38% d. Th.) erstarrendes, schwach gelbliches Öl.

Durch Umlösen aus Äthanol-Äther-Petroläther erhielt man ein Gemenge von Nadeln (0,05 g) und schweren Körnern (1,2 g), die rein mechanisch getrennt werden konnten.

Die Körner wurden 2mal aus Äthanol-Äther-Petroläther umgelöst. Schmp. 131 bis 134°. Starke Depression im Mischschmp. mit 5-Benzyl-hydantoin-3-essigester. Pikrinsäuretest positiv.

$C_{14}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 10,01, OC_2H_5 16,25. Gef. N 10,24, OC_2H_5 16,51.

Die Nadeln schmolzen, 2mal aus Äthanol-Äther-Petroläther umgelöst, von 154 bis 156° und gaben keine Depression im Mischschmp. mit 5-Benzyl-hydantoin-3-essigester.

$C_{14}H_{16}O_4N_2$. Ber. OC_2H_5 16,25. Gef. OC_2H_5 16,62.

Hydantoin-3-β-phenyl-α-propionsäure (XIV). 0,276 g XIII (Schmp. 131 bis 134°) wurden mit 5 ml konz. HCl 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und der feste Abdampfrückstand mit wenig Wasser abgesaugt. Ausbeute 0,17 g (68% d. Th.). Mehrfach aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Äthanol umgelöst. Stäbchen, Schmp. 190 bis 193°.

$C_{12}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 58,07, H 4,87, Äqu.-Gew. 248.
Gef. C 57,90, H 5,17, Äqu.-Gew. 247.

Der Konstitutionsbeweis von XIV wurde auf folgende Weise geführt:

1. Mehrstündige Hydrolyse mit konz. HCl bei 150° ergab im Papierchromatogramm Phenylalanin und Glycin.

2. Der Abbau des Säurechlorids mit $NaBH_4$ in der beim Hydantoin VII beschriebenen Weise gab Glycin, das nur ganz wenig Phenylalanin enthielt.

3. *5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure XII aus dem Hydantoin-ester XIII.* 0,14 g XIII (Schmp. 131 bis 134°) wurden mit 2 Mol 0,5 n NaOH 1 Std. am Wasserbad erhitzt, im Vak. zur Trockene gedampft und der Rückstand mit 5 ml konz. HCl 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Der Trockenrückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und nach einigem Stehen auf Eis

abgesaugt. Ausbeute 0,06 g (48% d. Th.). Aus Wasser Blättchen. Schmp. 182 bis 185°. Keine Depression im Mischschmp. mit 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure, starke Depression (156 bis 167°) mit XIV.

Ein Teil der so erhaltenen 5-Benzyl-hydantoin-3-essigsäure XII wurde mit äthanol. HCl verestert. Der erhaltene Äthylester vom Schmp. 154 bis 155° erwies sich im Mischschmp. ebenfalls mit 5-Benzyl-hydantoin-3-essigester identisch.

4. *Veresterung von XIV.* Bei normaler Veresterung von XIV mit äthanol. Salzsäure durch 20 Min. erhielten wir wieder den Hydantoin-3-β-phenyl-α-propionsäure-äthylester vom Schmp. 131 bis 134°, der keine Depression im Mischschmp. mit XIII gab.

Umlagerungsversuch an XIV mit Salzsäure (1 : 1). Als XIV vom Schmp. 190 bis 193° 3 Stdn. mit HCl (1 : 1) erhitzt worden war, betrug der Schmp. nach dem Abdampfen der überschüssigen HCl im Vak., Aufnehmen des Rückstandes in wenig eiskaltem Wasser und Absaugen 189 bis 193°.

Die Mikro-C-, H- und N-Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Institutes durchgeführt.

Zusammenfassung.

1. Die Methode zur Bestimmung der *Amino*säure und der ihr benachbarten als Hydantoin wurde auf 3 Tripeptide und 1 Tetrapeptid angewendet. Auch bei Tripeptiden, die eine für den Hydantoinringschluß ungünstige Struktur besitzen, liefert das Verfahren eindeutige Ergebnisse.

2. Die Bestimmung der Amino*säure* mittels $NaBH_4$ wird an einigen Peptiden demonstriert. In Verbindung mit der oben erwähnten Methode lieferte sie gute Resultate bei der Konstitutionsermittlung von Tripeptiden und einem Tetrapeptid.

3. Das bisher nicht beschriebene Tetrapeptid L-Tyrosyl-DL-alanyl-DL-leucyl-glycin wurde dargestellt.

4. Die Möglichkeit der Umlagerung isomerer Hydantoine ineinander wurde untersucht.

Konstitutionsermittlung von Peptiden.

III. Über eine schonende Methode zur Umwandlung von Peptiden in Hydantoinpeptide.

VII. Mitteilung über Peptide[1].

Von

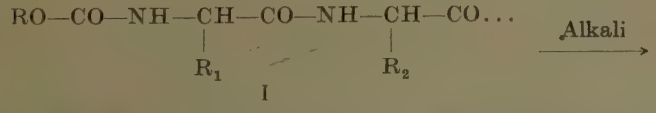
F. Wessely, K. Schlögl und E. Wawersich.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 30. Okt. 1952.)

In früheren Mitteilungen[1, 2] wurden Methoden zur Bestimmung der *Amino*säure[3], der ihr benachbarten und der Amino*säure*[3] in Di-, Tri- und Tetrapeptiden beschrieben. Dabei werden die beiden ersteren als Hydantoin IV abgespalten, während letztere mit $NaBH_4$ zum Aminoalkohol reduziert wird.

Zur Abspaltung der beiden benachbarten Aminosäuren als Hydantoin wird das Carbalkoxypeptid I mit Alkali erhitzt, wobei über das intermediär entstehende Hydantoinpeptid II das Carbonyl-*amino*säure-peptid III erhalten wird, das dann bei Säurebehandlung das substituierte Hydantoin IV abspaltet.



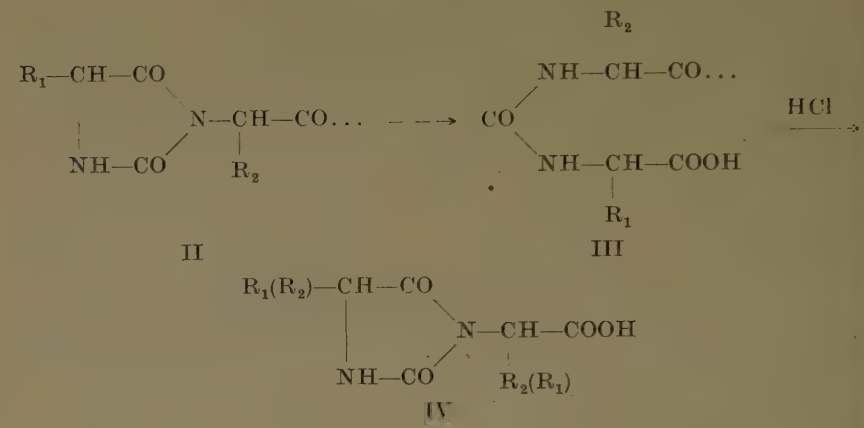
I

In der vorliegenden Arbeit soll nun über Möglichkeiten berichtet werden, die Umwandlung der Peptide in die Hydantoinpeptide unter milderen Bedingungen als bisher zu erreichen. So wollten wir die bisherige Unsicherheit in der Feststellung der Reihenfolge der *Amino*säure und der ihr folgenden eliminieren und zu exakten Schlüssen kommen.

[1] VI. Mittlg.: *F. Wessely, K. Schlögl* und *E. Wawersich*, Mh. Chem. **83**, 1426 (1952).

[2] *F. Wessely, K. Schlögl* und *G. Korger*, Mh. Chem. **83**, 1156 (1952); Nature (London) **169**, 708 (1952).

[3] Über die Bezeichnung der Aminosäuren siehe vorige Mittlg., loc. cit.



1947 hatte *G. C. H. Ehrensvärd*[4] in einer kurzen Mitteilung ein neues Verfahren zum Schutze der Aminogruppe bei Peptidsynthesen angegeben. Er verwendete an Stelle der von *Bergmann* und *Zervas*[5] eingeführten N-Carbobenzoxy-verbindungen die Phenylthiocarbonyl-(PTC)-verbindungen V, die durch Umsetzung von Aminosäure- oder Peptidestern mit PTC-Chlorid, das wiederum aus Phosgen und Thiophenol erhältlich ist, darstell-

V

bar sind. Direkte Kupplung der freien Aminosäuren oder Peptide mit PTC-Chlorid nach *Schotten-Baumann* gab keine oder nur schlechte Ausbeuten. Die Vorteile der PTC-Verbindungen sollten in ihrer besseren Kristallisationsfreudigkeit und höheren Schmelzpunkten gegenüber den Cbzo-Verbindungen liegen. Durch Erhitzen dieser PTC-Verbindungen mit Pb-Acetat in Äthanol oder durch Behandeln mit 0,1 n Alkali in der Kälte in Gegenwart von PbO sollten sie dann wieder in die freien Aminosäuren oder Peptide und in Bleithiophenolat gespalten werden.

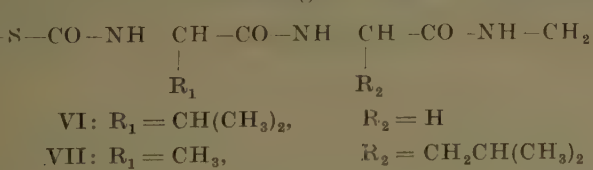
A. Lindenmann, *N. H. Khan* und *K. Hofmann*[6] konnten jedoch vor kurzem zeigen, daß bei der Behandlung von PTC-Dipeptidestern mit Bleisalzen in der geschilderten Weise nicht die freien Ester regeneriert wurden, sondern durch Thiophenolabspaltung daraus die entsprechenden Hydantoinester erhalten worden waren. Dieser Hydantoinringschluß ist der von uns untersuchten Reaktion von Carbalkoxypeptiden mit Alkali durchaus analog. Auch hier wird ja Alkohol abgespalten, nur sind die dabei entstehenden Hydantoinpeptide II in alkalischer Lösung unbeständig und erleiden Ringöffnung zu den entsprechenden Harnstoffderivaten III.

Diese Verwendung von PTC-Peptiden schien uns nun zur Bestimmung der *Amino*säure und der ihr benachbarten und überdies zur Festlegung

[4] Nature (London) **159**, 500 (1947).
[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1192 (1932).
[6] J. Amer. chem. Soc. **74**, 476 (1952).

der Reihenfolge der beiden Aminosäuren in Peptiden geeignet. Da dem aus dem PTC-Peptid durch Thiophenolabspaltung mittels Bleisalzen erhaltenen Hydantoinpeptid eine definierte Struktur zukommt, so konnte ja aus dem daraus durch Hydrolyse erhaltenen Hydantoin IV, dessen Struktur sich mittels einer von uns angegebenen Methode[1, 2] bestimmen läßt, auf die *Amino*säure geschlossen werden. Eine Umlagerung isomerer Hydantoine ineinander ist — wie früher gezeigt[1] — mit Wahrscheinlichkeit auszuschließen. Es wurde nun dieses Verfahren an 2 Tripeptiden geprüft und tatsächlich als gut anwendbar gefunden. Außerdem konnten wir noch feststellen, daß die PTC-Peptidester schon beim bloßen Erhitzen in Äthanol in verschiedenem Ausmaß unter Bildung des Hydantoinpeptidesters Thiophenol abspalten. Quantitativ konnte dies allerdings nur in einem der beiden untersuchten Fälle, nämlich dem des PTC-Valyl-glycyl-glycin-esters VI erreicht werden, bei dem der Ringschluß zum Hydantoin von vornherein wegen der Größe des Restes der *Amino*säure Valin gegen den der benachbarten Aminosäure Glycin begünstigt war. Näheres über die Möglichkeiten der Hydantoinbildung und deren Abhängigkeit von der Größe der Aminosäuren wurde bereits früher[1, 2] ausgeführt.

Zur Darstellung von PTC-DL-Valyl-glycyl-glycin-äthylester[7] VI und PTC-DL-Alanyl-DL-leucyl-glycin-äthylester VII wurden die entsprechenden Tripeptidester mit $^1/_2$ Mol PTC-Chlorid in Essigester umgesetzt. Die dabei erhaltenen Verbindungen VI bzw. VII waren leicht zur



VI: $R_1 = CH(CH_3)_2$, $R_2 = H$

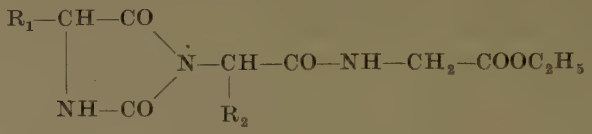
VII: $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_2CH(CH_3)_2$

Kristallisation zu bringen, besaßen im Rohzustand die Schmelzpunkte 166 bis 169° bzw. 172 bis 174° und zeigten richtige Analysenwerte. Die Schmelzpunkte sanken jedoch schon nach einigem Lagern, noch mehr aber beim Umlösen aus Äthanol, wobei stets deutlicher Geruch nach Thiophenol auftrat. Die Äthoxylwerte der so behandelten Verbindungen lagen höher als die der Rohprodukte, was ebenfalls auf eine Abspaltung von Thiophenol hindeutete. Beim 2- bis 3stündigen Erhitzen der äthanolischen Lösungen schließlich erhielten wir aus VI den entsprechenden Hydantoinpeptidester N-(5-Isopropyl-hydantoin-3-acetyl)-glycin-ester VIII, der nach Mischschmelzpunkt mit dem nach der Pb-Acetatmethode erhaltenen Produkt identisch war, während die Alkohol-

[7] Für die Überlassung des Tripeptides sind wir Herrn Dir. Dr. *F. Mietzsch*, Bayerwerke Elberfeld, zu großem Dank verpflichtet.

behandlung von VII unter ebenfalls deutlicher Thiophenolabspaltung nur ein nicht kristallisierendes Produkt lieferte.

Die beiden rohen PTC-Ester VI und VII gaben beim kurzzeitigen Erhitzen mit Pb-Acetat (10 Min.) in 70%igem Äthanol Abspaltung der berechneten Menge Pb-Thiophenolat unter Bildung der gewünschten Hydantoinpeptidester VIII und IX. Während bei VI, wo dieser Ring-

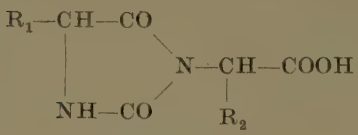


VIII: $R_1 = CH(CH_3)_2$, $R_2 = H$

IX: $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_2CH(CH_3)_2$

schluß aus früher erörterten[1, 2] Gründen bevorzugt erfolgen mußte, die Ausbeuten gut waren und kein freier Tripeptidester papierchromatographisch in der Mutterlauge (exper. Teil) nachzuweisen war, war die Ausbeute bei dem Peptidester VII mit der für einen Ringschluß ungünstigen Konstitution Ala-Leu-Gly schlechter und es konnte auch freier Tripeptidester in der Mutterlauge des Hydantoinpeptidesters IX nachgewiesen werden.

Die Hydrolyse des Hydantoinpeptidesters VIII mit HCl endlich gab die in der Literatur bereits beschriebene[8] und dort auf anderem Wege gewonnene 5-Isopropyl-hydantoin-3-essigsäure X einerseits, papier-



X: $R_1 = CH(CH_3)_2$, $R_2 = H$

XI: $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_2CH(CH_3)_2$

chromatographisch reines Glycin anderseits. Das Hydantoin X wurde noch mit HCl unter Druck hydrolysiert und zeigte dann im Papierchromatogramm Valin und Glycin.

Ähnlich eindeutig lagen die Verhältnisse bei der Hydrolyse von IX. Dabei wurde das Hydantoin nur ölig erhalten; es konnte aber nach Hydrolyse (Alanin und Leucin) und Abbau mit $NaBH_4$[1, 2] als 5-Methyl-hydantoin-3-α-isocapronsäure XI erkannt werden. In der vom Hydantoin durch Ätherextraktion befreiten wäßrigen Lösung fand sich Glycin, das mit wenig Leucin und Spuren Alanin verunreinigt war.

Der *Vorteil* der Verwendung von PTC-Peptidestern an Stelle von Carbalkoxy-estern zur Bestimmung der *Amino*säure und der ihr benachbarten liegt in der schonenden Methode des Ringschlusses sowie

[8] *St. Goldschmidt* und *K. Strauß*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1218 (1930).

in der Möglichkeit, auch die Reihenfolge der genannten Aminosäuren feststellen zu können.

Der *Nachteil* liegt vor allem in der Tatsache, daß, wie erwähnt, die Umsetzung mit PTC-Chlorid mit dem Peptid*ester* erfolgen muß, was ein primäres Verestern des Peptides erfordert, wobei anschließend nur die Hälfte des Esters zur Umsetzung gelangt, während die andere Hälfte als Chlorhydrat gebunden wird.

Da es vor allem für höhere Peptide wünschenswert ist, die Verwendung der Ester zu vermeiden, haben wir versucht, die Umlagerung der Carbalkoxyverbindungen I, die aus den Alkalisalzen der Peptide in wäßriger Lösung darstellbar sind, in Carbonyl-amino-säurepeptide III (über die Hydantoinpeptide II) unter milderen Bedingungen, als es bisher durch Erhitzen mit 1 n oder 0,5 n NaOH möglich war, zu erreichen. Bei diesem Erhitzen könnte nämlich im Falle komplizierterer Peptide ein Angriff auf die restliche Peptidkette erfolgen. Allerdings wurde dies bei den bisher untersuchten Peptiden, wenn überhaupt, nur in ganz geringem Maße beobachtet und war für die Methode keineswegs störend.

Wir prüften nun die Möglichkeit, die Carbalkoxypeptide I mit alkoholischem Alkali in III umzulagern. Hierbei hofften wir, einerseits einen Angriff auf die Peptidbindung wegen des Arbeitens in alkohol. Lösung einzuschränken, anderseits haben wir tiefere Temperaturen (65 bis 80° gegen 100°) und kürzere Erhitzungszeiten (1 Std. gegen 2 bis 3 Stdn.) als bisher angewandt. Auch dadurch wird das Ausmaß des Angriffes auf die Peptidbindung herabgesetzt.

Tatsächlich ließ sich nun in dem von uns geprüften Fall des N-Carbäthoxy-glycyl-glycin-äthylesters beim Erhitzen sowohl mit äthanol. NaOH als auch mit methanol. KOH glatte Umwandlung in das Carbonyl-bisglycin (Gly-CO-Gly) erzielen, das als solches, als Diäthylester und auch papierchromatographisch identifiziert wurde[9]. Außerdem wurde beim Erhitzen mit HCl Hydantoin-3-essigsäure IV ($R_1 = R_2 = H$) erhalten. Allerdings schied sich beim bloßen Erhitzen von Carbäthoxy-diglycin-ester mit alkohol. Lauge bald ein Niederschlag ab, der wahrscheinlich das in Alkohol unlösliche Alkalisalz des freien Carbäthoxy-dipeptids darstellt, das damit weitgehend der weiteren Umsetzung entzogen wird. Das auf diese Weise erhaltene Produkt war nämlich stets ein Gemisch aus Gly-CO-Gly und dem freien Carbäthoxy-dipeptid, die sich papierchromatographisch gut nebeneinander nachweisen ließen.

Wir haben daher nach halbstündigem Erhitzen mit der alkohol.

[9] Über die papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Carbalkoxypeptiden, Hydantoinpeptiden, Carbonyl-aminosäurepeptiden und Hydantoinen IV wird in Kürze an anderer Stelle berichtet werden.

Lauge noch soviel Wasser zugegeben, bis der Niederschlag eben in Lösung ging (zirka 60%iger Alkohol), dann noch 30 Min. erhitzt und erhielten auf diese Weise ausschließlich Carbonyl-bisglycin.

Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Eindampfen der wäßrig-alkoholischen Lösung, Versetzen mit dem Säureäquivalent (1 n HCl), Eindampfen im Vakuum und Auskochen des Rückstandes mit absol. Äthanol.

Es ist also möglich, die Umlagerung von I in III auch unter schonenderen Bedingungen als bisher durchzuführen, was in manchen Fällen — vor allem bei empfindlicheren Peptiden — einen Vorteil bieten dürfte.

Experimenteller Teil.

DL-Valyl-glycyl-glycin-äthylester.

1,2 g DL-Valyl-glycyl-glycin[7] wurden in 30 ml absol. Äthanol suspendiert und unter Eiskühlung mit HCl-Gas gesättigt. Es trat rasch Lösung ein und gegen Ende fiel wieder ein Niederschlag aus. Anschließend wurde noch 5 Min. am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die klare Lösung schied beim Kühlen 1,2 g (78% d. Th.) des Esterchlorhydrats aus. Aus absol. Äthanol Stäbchen. Schmp. 194 bis 198°[10].

$C_{11}H_{21}O_4N_3 \cdot HCl$. Ber. Cl 11,99, OC_2H_5 15,24. Gef. Cl 12,23, OC_2H_5 15,29.

Die Substanz erwies sich im Papierchromatogramm (*Schleicher-Schüll* 2043 b, Butanol-Eisessig-Wasser 4 : 1 : 5) als einheitlich. $R_F = 0{,}60$.

Der Ester wurde in üblicher Weise aus dem Chlorhydrat mit Kaliumkarbonat und Essigester in einer Ausbeute von 90% d. Th. in Freiheit gesetzt. Er stellt ein zähes gelbliches Öl dar. Für die weitere Verwendung wurde der rohe Ester herangezogen.

N-Phenylthiocarbonyl-DL-valyl-glycyl-glycin-äthylester (VI).

1,4 g Tripeptidester lösten wir in 15 ml absol. Essigester und versetzten mit einer Lösung von 0,52 Phenylthiocarbonyl-chlorid (0,55 Mol) in 2 ml Essigester. Es erfolgte rasch Trübung und Abscheidung eines zähen Öles, das nach einiger Zeit zu einem Kristallbrei erstarrte. Nach 12 Stdn. Stehen bei Zimmertemp. wurde abgesaugt und der Niederschlag zur Befreiung von Esterchlorhydrat mit Wasser, verd. HCl und wieder mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0,8 g (74% d. Th.). Schmp. 166 bis 169° (Geruch nach Thiophenol beim Schmelzen).

$C_{18}H_{25}O_5N_3S$. Ber. C 54,67, H 6,37, N 10,63, OC_2H_5 11,39.

Gef. C 54,92, H 6,24, N 10,78, OC_2H_5 11,21.

Nach 2maligem Umlösen aus Äthanol (Nadeln) lag der Schmp. bei 148 bis 150°.

Gef. OC_2H_5 13,80.

Wurde die Substanz vom Schmp. 166 bis 169° mit Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, so trat deutlicher Geruch nach Thiophenol auf. Der Ab-

[10] Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

dampfrückstand schmolz, einmal aus Äthanol-Äther umgelöst, von 135 bis 137° und gab keine Depression im Mischschmp. mit VIII.

N-(5-Isopropyl-hydantoin-3-acetyl)-glycin-äthylester (VIII).

0,59 g rohes VI wurde mit einer warmen Lösung von 0,31 g Pb-Acetat · · 3 H_2O (0,55 Mol) in 30 ml 70%igem Äthanol übergossen und 10 Min. am siedenden Wasserbad erhitzt. Schon nach kurzem setzte die Abscheidung von Pb-Thiophenolat ein. Dieses wurde nach Kühlen abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Nach dem Trocknen wog es 0,31 g (97% d. Th.). Das klare Filtrat dampften wir im Vak. zur Trockene ein und lösten den Rückstand (0,42 g = 98% d. Th.) 2mal aus Äthanol-Äther um. Ausbeute 0,25 g (59% d. Th.). Prismen. Schmp. 136 bis 138°.

Die Mutterlauge war, wie aus dem Papierchromatogramm hervorging, frei von Tripeptidester oder anderen ninhydrinpositiven Substanzen.

$C_{12}H_{19}O_5N_3$. Ber. C 50,52, H 6,71, N 14,73, OC_2H_5 15,80.

Gef. C 50,94, H 6,77, N 14,75, OC_2H_5 15,64.

5-Isopropyl-hydantoin-3-essigsäure (X).

0,186 g VIII erhitzten wir mit 10 ml HCl (1 : 1) 2 Stdn. unter Rückfluß. Hierauf wurde im Vak. abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Äther im Apparat extrahiert. In der von X mit Äther befreiten wäßr. Lösung war nur Glycin nachzuweisen. Der Ätherrückstand lieferte 0,100 g (77% d. Th.) bald erstarrendes Öl. Aus Äther-Petroläther + wenig Äthanol Blättchen. Schmp. 150 bis 152°. Die Literatur[8] gibt als Schmp. 148° an.

$C_8H_{12}O_4N_2$. Ber. C 48,00, H 6,04, N 14,00. Gef. C 47,86, H 5,98, N 14,18.

Ein Teil des Hydantoins wurde 5 Stdn. bei 140 bis 150° mit konz. HCl unter Druck hydrolysiert. Das Hydrolysat gab im Papierchromatogramm Glycin und Valin.

N-Phenylthiocarbonyl-DL-alanyl-DL-leucyl-glycin-äthylester (VII).

1,2 g Tripeptidester[1], gelöst in 10 ml absol. Essigester, wurden mit 0,39 g PTC-Chlorid (0,55 Mol) in 2 ml Essigester versetzt; unter Selbsterwärmung fiel rasch ein Niederschlag aus, der nach mehreren Stdn. abgesaugt wurde. Die Mutterlauge dampften wir im Vak. ein und vereinigten den Rückstand mit dem abgesaugten Produkt. Die weitere Reinigung erfolgte durch Waschen mit Wasser, verd. HCl und Wasser. Ausbeute 0,5 g (57% d. Th.). Schmp. 172 bis 174°.

$C_{20}H_{29}O_5N_3S$. Ber. N 9,95, OC_2H_5 10,64. Gef. N 10,30, OC_2H_5 10,77.

Auch hier trat nach 2maligem Umlösen aus Äthanol Depression des Schmelzpunktes ein (163 bis 165°), während deutlicher Geruch nach Thiophenol sowohl beim Erhitzen als auch beim Schmelzen auftrat. Mehrstündiges Erhitzen der äthanol. Lösung führte nur zu einem nicht kristallisierenden Öl.

Für das Produkt vom Schmp. 163 bis 165° wurde ein Äthoxylgehalt von 12,32 gefunden.

N-(5-Methyl-hydantoin-3-α-isocapronyl)-glycin-äthylester (IX).

Die Darstellung des Hydantoinpeptidesters IX erfolgte aus dem rohen Produkt VII (0,436 g) und Pb-Acetat (0,210 g = 0,55% d. Th.) in der für VIII

beschriebenen Weise. Hierbei wurden 0,195 g (90% d. Th.) Pb-Thiophenolat gewonnen.

Aus dem Abdampfrückstand des Filtrats erhielten wir bei Behandeln mit Äthanol-Äther-Petroläther 0,173 g kristallisiertes Produkt (54% d. Th.) vom Schmp. 95 bis 99°. Die Mutterlauge gab im Papierchromatogramm einen Fleck mit dem R_F-Wert (0,71) des Tripeptidesters.

Zur Analyse wurde noch 2mal aus wenig Äthanol-Äther-Petroläther umgelöst. Schmp. 98 bis 100°.

$C_{14}H_{23}O_5N_3$. Ber. C 53,66, H 7,39, OC_2H_5 14,38.

Gef. C 53,48, H 7,35, OC_2H_5 13,97.

Hydrolyse des Hydantoinpeptidesters IX.

0,15 g IX wurden mit 10 ml HCl (1 : 1) $2^1/_2$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Abdampfen im Vak., Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Ätherextraktion.

Der Ätherrückstand (0,10 g = 90% d. Th.) war ein Glas, das nach Druckhydrolyse unter den für X angegebenen Bedingungen im Papierchromatogramm ausschließlich Alanin und Leucin zeigte. Die Konstitutionsermittlung mit $NaBH_4$, wie sie früher[1, 2] beschrieben worden war, ergab im Papierchromatogramm viel Alanin neben wenig Leucin, was die Struktur des Hydantoins als 5-Methyl-hydantoin-3-α-isocapronsäure XI bewies.

Die von XI durch Extraktion befreite wäßr. Lösung enthielt mit wenig Alanin und Leucin verunreinigtes Glycin.

Carbonyl-bisglycin aus N-Carbäthoxy-glycyl-glycin-äthylester.

0,46 g Carbäthoxy-diglycin-ester wurden mit 4 ml (2 Mol) 1 n äthanol. NaOH (bzw. methanol. KOH) $^1/_2$ Std. am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach zirka 10 Min. bereits schied sich ein Niederschlag aus, der nach weiteren 20 Min. durch Zugabe von etwa 2 ml Wasser in Lösung gebracht wurde. Nach weiteren 30 Min. Erhitzen dampften wir im Vak. ein, versetzten den Rückstand, der in wenig Wasser gelöst worden war, mit 4 ml 1 n HCl und dampften erneut zur Trockene. Der gut getrocknete Rückstand wurde dann mehrfach mit absol. Äthanol ausgekocht. Ausbeute 0,26 g (75% d. Th.) an Carbonyl-bisglycin, das durch Eindampfen der äthanol. Lösung gewonnen wurde. Schmp. 187 bis 193° (lebhafte Zersetzung).

Die Verbindung wurde sowohl papierchromatographisch[9] als auch durch Überführen in den Diäthylester (kurzes Erhitzen mit äthanol. HCl) vom Schmp. 147 bis 149°, der keine Depression im Mischschmp. mit einer authentischen Probe gab, identifiziert. Beim 2stünd. Erhitzen mit Salzsäure, Abdampfen im Vak. und Extraktion des in Wasser aufgenommenen Rückstandes mit Äther erhielten wir Hydantoin-3-essigsäure, die wieder durch Schmp. (195 bis 197°), Mischschmp. und papierchromatographisch charakterisiert wurde.

Die Mikro-C-, H- und N-Analysen sowie die Halogenbestimmung wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Zur Bestimmung der *Amino*säure und der ihr benachbarten und zur Feststellung der Reihenfolge dieser Aminosäuren in Peptiden können

die Phenylthiocarbonyl-peptidester herangezogen werden. Diese erleiden beim Erwärmen mit Bleiacetat unter Abspaltung von Bleithiophenolat Ringschluß zu den entsprechenden Hydantoinpeptidestern, wie an 2 Tripeptidestern gezeigt werden konnte. Die Abspaltung von Thiophenol erfolgt auch bereits beim bloßen Erhitzen der äthanolischen Lösung der PTC-Ester.

2. Die Alkoholabspaltung aus N-Carbäthoxy-diglycin-ester über die Hydantoin-3-essigsäure zum Carbonyl-bisglycin kann in schonender Weise durch Erwärmen mit alkoholischer Lauge erfolgen, wodurch ein Angriff auf Peptidbindungen in geringerem Maße zu befürchten ist als bei der bisherigen Methode (Erhitzen mit 1 n NaOH).

Die „reaktionslose Pause“ in der Simultankinetik.

Von

F. Halla.

Association pour les Études texturales, Bruxelles*.

(Eingelangt am 11. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

In seiner Arbeit „Die chemische Bruttoreaktion als Ergebnis von Simultanreaktionen“ führt *Skrabal*[1] den Begriff der „reaktionslosen Pause“ ein, die nach (l. c. § 3) „zwischen den einzelnen Reaktionsakten liegen“ soll, aber zu unterscheiden ist von dem „am Ende des Gesamtgeschehens stehenden *totalen Gleichgewicht*“.

Der unvoreingenommene, mit den Formulierungen der Simultankinetik nicht vertraute Leser muß vermuten, daß es sich bei der „reaktionslosen Pause“ um einen Zustand handelt, der dadurch charakterisiert ist, daß die Geschwindigkeit x' des totalen Umsatzes oder eines der Teilumsätze den Wert 0 annimmt. Ein x', das innerhalb eines *endlichen Intervalls von t* verschwindet, wäre nicht durch die in den Lösungen auftretenden Zeitfunktionen der allgemeinen Form $c^{-\alpha t}$ wiederzugeben. Eine „reaktionslose Pause“ könnte es also höchstens annäherungsweise und dann nur unter gewissen extremen Bedingungen geben. Daher muß auch *Skrabal* diese in seinem Beispiel für den „Zweiakter“ (l. c. § 4) so wählen, daß die Teilgeschwindigkeiten der ersten Reaktionsstufe *außerordentlich* viel größer sind als die der zweiten, denn nur dann glaubt *Skrabal* zu einer Unterscheidung von zwei zeitlich getrennten Reaktionsakten berechtigt zu sein.

Nun ist man zu einer solchen Unterscheidung nicht aus der Natur der Dinge heraus genötigt, sondern höchstens dadurch, daß die kinetischen Differentialgleichungen im allgemeinen nicht linear sind und eine Lösung in geschlossener Form nicht zulassen. Es ist mißlich, daß man sich daher bei der Erörterung der obwaltenden Verhältnisse auf Beispiele mit

* 4, rue Montoyer.

[1] Mh. Chem. 74, 293—332 (1943).

linearen Differentialgleichungen (Reaktionen erster Ordnung) beschränken muß.

Im nachstehenden soll gezeigt werden, daß selbst unter den von *Skrabal* angenommenen Bedingungen die Begriffe „reaktionslose Pause" und „Zweiakter" der Allgemeingültigkeit entbehren.

Hierzu sei das Gleichungssystem für die in *Skrabals* Beispiel (l. c. § 4) auftretende Reaktionsfolge

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z \tag{1}$$

und

$$Z \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} B \tag{2}$$

gelöst.

Die Reaktionspartner mögen die laufenden Konzentrationen

A	Z	B
$a - x_1$	$x_1 - x_2$	$b + x_2$

besitzen. a und b sind die vorgelegten Konzentrationen.

Die Geschwindigkeiten sind dann

$$x_1' = k_1 (a - x_1) - k_2 (x_1 - x_2), \tag{3}$$

$$x_2' = k_3 (x_1 - x_2) - k_4 (b + x_2). \tag{4}$$

Unter Einführung der Abkürzungen

$$\alpha \equiv k_1 + k_2;\ \beta \equiv k_3 + k_4;\ F \equiv \alpha + \beta;$$
$$G \equiv \alpha\,\beta - k_2\,k_3;$$
$$H \equiv k_1\,a\,\beta - k_2\,k_4\,b;$$
$$K \equiv k_1\,k_3\,a - k_4\,b\,\alpha$$

erhalten (3) und (4) die Form

$$x_1' = k_1\,a - \alpha\,x_1 + k_2\,x_2, \tag{5}$$

$$x_2' = -k_4\,b + k_3\,x_1 - \beta\,x_2. \tag{6}$$

Die Auflösung erfolgt zweckmäßig durch die *Laplace*-Transformation[2]. Man erhält als Bilder von (5) und (6) die Gleichungen (C., Theorem 2, S. 8)

$$s\,X_1 - x_1(0) = k_1\,a/s - \alpha\,X_1 + k_2\,X_2, \tag{7}$$

$$s\,X_2 - x_2(0) = -k_4\,b/s + k_3\,X_1 - \beta\,X_2, \tag{8}$$

[2] Vgl. etwa *R. V. Churchill*, Modern Operational Mathematics in Engineering. London und New York: Mc Graw-Hill. 1944. Hinweise auf Stellen dieses Buches sind im Text durch „C." gekennzeichnet. Wir bezeichnen hier die Bildfunktionen mit großen, die Originalfunktionen mit kleinen Buchstaben; bei *Churchill* ist es umgekehrt.

die man nach X_1 und X_2 auflöst ($x_1(0) = x_2(0) = 0$):

$$X_1 = H/s\,(s^2 + F\,s + G) + k_1\,a/(s^2 + F\,s + G), \tag{9}$$

$$X_2 = K/s\,(s^2 + F\,s + G) - k_4\,b/(s^2 + F\,s + G). \tag{10}$$

Grundsätzlich wären zwei Fälle zu unterscheiden:

1. $G - F^2/4 \equiv \omega^2 > 0$: periodische Lösung.
2. $G - F^2/4 \equiv -\lambda^2 < 0$: aperiodische Lösung.

Nun ist aber

$$F^2 - 4\,G = (\alpha + \beta)^2 - 4\,\alpha\,\beta + 4\,k_2\,k_3 = (\alpha - \beta)^2 + 4\,k_2\,k_3$$

als Summe wesentlich positiver Größen immer positiv; für das Simultansystem (3) und (4) kommen also nur aperiodische Lösungen in Betracht.

Der weitere Gang der Rechnung führt über die Partialbruchzerlegung von (9) und (10) (vgl. C., S. 44) zu

$$X_1 = H\,[A/s + B/(s-g) + C/(s-h)] + k_1\,a\,[D/(s-g) + E/(s-h)] \tag{11}$$

und einem analogen Ausdruck (12) für X_2, der sich aus dem Vorigen durch Ersatz von H durch K und von $k_1\,a$ durch $-k_4\,b$ ergibt.

Die Koeffizienten haben folgende Bedeutung:

$g \equiv \lambda - F/2,\ h \equiv -(\lambda + F/2),$

$A \equiv 1/G,\ B \equiv h/2\,\lambda\,G,\ C \equiv -g/2\,\lambda\,G,\ D \equiv 2\,\lambda,\ E \equiv -2\,\lambda.$

Die Terme auf den rechten Seiten von (11) und (12) werden nun an Hand der Transformationstabelle [C., S. 295, Formeln (1) und (8)] einzelweise zurückverwandelt und man erhält als Originalfunktion

$$x_1 = H\,[A + (B + k_1\,a \cdot 2\,\lambda/H)\,e^{gt}] + (C - k_1\,a \cdot 2\,\lambda/H)e^{ht} \tag{13}$$

und einen analogen Ausdruck (14) für x_2. Führen wir noch die Konzentration des Zwischenstoffes $x_3 \equiv x_1 - x_2$ ein und berücksichtigen, daß die e-Potenzen in (13) und (14) für $t = \infty$ verschwinden, da stets g, $h \leqq 0$, so folgt

$$x_1^{\infty} = H\,A = H/G.$$
$$x_2^{\infty} = K/G,$$
$$x_3^{\infty} = (H - K)/G.$$

Führen wir schließlich noch $C_1 \equiv k_1\,a$, $C_2 \equiv -k_4\,b$, $C_3 \equiv k_1\,a + k_4\,b$ ein, so erhalten wir die allgemeine Form

$$x_i = x_i^{\infty}\,[1 - \varphi(t)] + C_i\,\psi(t), \tag{15}$$

wobei

$$\varphi(t) \equiv e^{-Ft/2}\,(\mathfrak{Cof}\,\lambda\,t + \frac{F}{2\,\lambda}\,\mathfrak{Sin}\,\lambda\,t),$$
$$\psi(t) \equiv \frac{1}{\lambda}\,e^{-Ft/2}\,\mathfrak{Sin}\,\lambda\,t \tag{16}$$

reine Zeitfunktionen sind, die a und b nicht enthalten. Die periodische Lösung, wenn sie existierte, hätten wir aus (16) durch Ersatz der hyperbolischen Funktionen durch zyklometrische erhalten.

Differenzieren von (15) nach t und Nullsetzen von x_i' gibt die Extremumbedingung

$$\varphi'(t_m) = \psi'(t_m)\, C_i/x_i^{\infty}, \tag{17}$$

die mittels (16) in

$$\mathfrak{Tg}\, \lambda\, t_m = 2\, C_i\, \lambda\, (-2\, G\, x_i + C_i\, F) \tag{18}$$

übergeht. Sind, wie in unserem Falle, t und λ reell, so muß $\mathfrak{Tg}\, \lambda\, t_m \leqq 1$ sein. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so existiert kein Extremum.

Für die numerische Auswertung benutzen wir am besten (13) und (14) in der Form

$$x_1 = \frac{H}{G}\left[1 + \frac{1}{2\lambda}(h + k_1\, a/x_1^{\infty})\, e^{qt} - \frac{1}{2\lambda}(g + k_1\, a/x_1^{\infty})\, e^{ht}\right] \tag{19}$$

bzw. einen dazu analogen Ausdruck für x_2, der als (20) bezeichnet sei.

In dem von *Skrabal* (l. c. § 4) gegebenen Beispiel sind als Zahlenwerte $k_1 = 3 \cdot 10^6$, $k_2 = 10^6$, $k_3 = 1$, $k_4 = 10^{-2}$, $a = 1$, $b = 0{,}2$ verwendet. Das gibt $\lambda = 1{,}5 \cdot 10^6\ (1 - 0{,}114444 \cdot 10^{-6})$, $F/2 = 1{,}5 \cdot 10^6\ (1 + 0{,}336667 \cdot 10^{-6})$, $g = \lambda - F/2 = 0{,}676667$, $h = -3 \cdot 10^6$, $x_1^{\infty} = H/G = 0{,}994089$, $x_2^{\infty} = K/G = 0{,}982266$.

Für die x_i und x_i' folgt dann aus (19) und (20)

$$x_1 = 0{,}9941\ (1 - 0{,}3294\, e^{-pt} - 0{,}6706\, e^{-qt}), \tag{21}$$

$$x_1' = 0{,}9941\ (0{,}2228\, e^{-pt} + 2{,}0119 \cdot 10^{-6}\, e^{-qt}), \tag{22}$$

$$x_2 = 0{,}9823\ (1 - e^{-pt} + 0{,}2262 \cdot 10^{-6}\, e^{-qt}), \tag{23}$$

$$x_2' = 0{,}9823\ (0{,}6767\, e^{-pt} - 0{,}6787 \cdot e^{-qt}) \tag{24}$$

mit $p = 0{,}6767$ und $q = 3 \cdot 10^6$.

Mit diesen Formeln berechnen sich genau die von *Skrabal* in der Tabelle 1 (l. c.) angegebenen Werte[3]. Hinsichtlich dieser besteht also keinerlei Differenz zwischen unserem Standpunkt und dem *Skrabals*.

Nun bemerkt *Skrabal* in der kleingedruckten Legende zu dieser Tabelle: „Der Umsatz nach der Reaktion des *ersten* Aktes spielt sich in einem Zeitbereich von 5 Zehnerpotenzen ab (gemeint ist also offenbar die Zeit von $t = 0$ bis $t = 10^{-5}$ H.), hernach folgt die reaktionslose Pause über zwei Zehnerpotenzen (offenbar die Zeit von $t = 10^{-5}$ bis 10^{-3} H.) und schließlich der zweite relativ langsame Akt wieder über

[3] Die wir, nach unserer Formel (21) und (23) rechnend, durch die Zahlenwerte für $t = 10^{-4}$: $x_1' = 0{,}2215$ und $x_2' = 0{,}6647$ ergänzen. Über den Weg, auf welchem die Zahlenwerte der Tabelle 1 (l. c.) erhalten wurden, findet sich in der Arbeit selbst keine Angabe. Jedenfalls geschah es nicht nach den Formeln (6) und (9) (l. c.), da jede von ihnen nur in einem Teil des gesamten Zeitintervalls von $t = 0$ bis $t = \infty$ die richtigen Werte ergibt.

5 Zehnerpotenzen der Zeit (also wohl von 10^{-3} bis über 10^{2} hinaus H.).“ Diese Angaben ermöglichen uns eine Definition dessen, was *Skrabal* unter „Reaktionslosigkeit“ betrachtet wissen will, an Hand seiner Tabelle 1 (l. c.). Man ersieht aus ihr, daß im ersten Akt x_1' von der Größenordnung 10^{6} auf einen Wert von etwa 0,2215 herabsinkt, der während der „reaktionslosen Pause“ (und sogar bis $t = 10^{-2}$) innerhalb der adoptierten Genauigkeit von 4 Dezimalen recht gut konstant bleibt. Eine Geschwindigkeit von 0,22 ist also nach *Skrabal* als „Reaktionslosigkeit“ zu betrachten. Daß die obzitierte Erläuterung sich nicht auf x_2' beziehen kann, folgt daraus, daß x_2' in diesem Intervall gerade durch ein Maximum mit etwa 0,6647 geht. Bliebe sonach noch $x_3' = x_1' - x_2'$. Bildet man an Hand der Tabelle 1 (l. c.) diese Differenz, so sieht man, daß die Absolutbeträge dieser im Bereich der „reaktionslosen Pause“ negativen Größe nicht unter der angegebenen Grenze liegen. Unsere Abschätzungsgrenze von etwa 0,2 wird also durch die beiden anderen Teilreaktionen nicht in Frage gestellt.

Wird aber eine Reaktionsgeschwindigkeit dieser Größenordnung als vernachlässigbar betrachtet, dann kann man konsequenterweise nicht mehr von einem „zweiten, relativ langsamen Akt“ sprechen, denn für alle drei Teilreaktionen liegen die Geschwindigkeiten in dem auf die „Pause“ folgenden Zeitintervall ($t > 10^{-2}$) unterhalb des angegebenen Grenzwertes. Ist also die „reaktionslose Pause“ ein chemisches Nichtgeschehen, so gilt dies um so mehr für den „zweiten Akt“. Dieser schmilzt sonach mit der „reaktionslosen Pause“ zu einem nicht mehr unterscheidbaren Reaktionsstillstand zusammen, der praktisch von dem Gleichgewicht nicht unterschieden werden kann.

Sowohl x_2' als auch x_3' durchlaufen den Wert 0, aber bei etwa $t = 10^{-7}$ bzw. $5{,}1 \cdot 10^{-6}$. Diese augenblicklichen Stillstände bzw. Umkehrpunkte des Reaktionssinnes sind aber nach alledem kaum gemeint.

Zusammenfassung.

Der von *Skrabal* in die Simultankinetik eingeführte Begriff der „reaktionslosen Pause“ wird besser vermieden, denn

1. läßt sich kein rechnerisches Kriterium für ihn angeben,
2. ist seine Abgrenzung gegen den benachbarten „Reaktionsakt“ nicht möglich.

Vorstehende Überlegungen wurden auf Veranlassung von Prof. *Abel* angestellt und bilden den ersten Teil unserer Erwiderung an Prof. *Skrabal*, insbesondere auf dessen wiederholt und zuletzt in Mh. Chem. 83, 710 (1952) erhobenen Vorwurf, *Abel* hätte Prof. *Skrabals* Einladung auf Nachprüfung der Rechenbeispiele nicht Folge geleistet.

Zur Konstitution des Folicanthins.

II. Mitteilung über Folicanthin, ein neues Alkaloid aus den Blättern des Calycanthus floridus L.[1].

Von

K. Eiter und **O. Svierak.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Sept. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Wir hatten vor einiger Zeit[1] über die Auffindung eines neuen Alkaloids in den Blättern des Zier- und Gewürznelkenstrauches Calycanthus floridus L. berichtet. Die Alkaloide Calycanthin $C_{23}H_{28}N_4$ und Calycanthidin $C_{13}H_{16}N_2$, welche in den Samen dieser Magnoliaceae enthalten sind, waren bereits Gegenstand eingehender Untersuchungen von englischen[2] und kanadischen Forschern[3].

E. Späth und Mitarbeiter[4] hatten gleichfalls Beiträge zur Konstitutionsermittlung des Calycanthins geliefert, zur Aufstellung von Konstitutionsformeln für diesen Naturstoff kam es jedoch nur von *G. Barger* und Mitarbeitern sowie von *R. H. F. Manske* und Mitarbeitern. Die Formel von *R. H. F. Manske* ist mittlerweile[5] durch Arbeiten der kanadischen Forschergruppe widerrufen worden; diejenige von *G. Barger* scheint auf Grund einer neueren Arbeit von dem einen von uns *(K. E.)*[6] gleichfalls unzutreffend zu sein.

Aus Gründen, welche wir bereits in unserer ersten Mitteilung erwähnten, war es naheliegend, andere Teile der Pflanze einer genauen Untersuchung bezüglich ihres Alkaloidgehaltes zu unterziehen. Bei der

[1] Mh. Chem. **82**, 186 (1951).
[2] J. chem. Soc. London **1939**, 510; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 548 (1938).
[3] Canad. J. Res., Sect. A **17**, 239 (1939) und früher.
[4] Mh. Chem. **81**, 404 (1950) und früher.
[5] Canad. J. Res., Sect. B **24**, 224 (1946).
[6] Mh. Chem. **83**, 915 (1952).

Extraktion von Blättern des Calycanthus floridus L., welcher als Ziersstrauch in einigen Wiener städtischen Gartenanlagen gepflanzt wird[7], fiel nach einer im experimentellen Teil näher beschriebenen Aufarbeitung ein gut kristallisierendes Alkaloid vom Schmp. 118 bis 119° an, für das wir den Namen Folicanthin vorgeschlagen haben. Die Ausbeuten an diesem Naturstoff betrugen bis 0,4%, bezogen auf luftgetrocknete Blätter. Die Alkaloidaufarbeitung mußte so erfolgen, daß Folicanthin während der Isolierung mit Mineralsäuren womöglich nicht in Berührung kommt, da schon die Einwirkung von verdünnten Säuren bei Zimmertemperatur die Ausbeute weitgehend absinken läßt. Folicanthin ist also ein säureempfindlicher Naturstoff, der besonders in dem bei der Extraktion anfallenden Stoffgemisch durch Mineralsäuren leicht verändert wird.

Wie wir bereits kurz berichteten, enthält Folicanthin auf Grund der Elementaranalyse nur die Elemente C, H und N, die Bestimmung nach *Zerewitinoff* zeigte die Abwesenheit von aktiven H-Atomen. Die Methylimidbestimmung ergab den für zwei N—CH_3-Gruppen berechneten Wert, C—CH_3-Gruppen waren nach *Kuhn-Roth* nicht nachzuweisen. Die Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* in Bornylamin und Kampfer lieferte Werte, die im Verein mit den bereits angeführten analytischen Daten auf eine Bruttoformel $C_{18}H_{23}N_3$ hinwiesen. Daß diese Bruttoformel für Folicanthin zutreffend ist, geht darüber hinaus aus den für das Alkaloidpikrat und -pikrolonat gefundenen Analysenwerten hervor. Es zeigte sich, daß das Alkaloid sowohl mit Pikrinsäure als auch Pikrolonsäure nur Verbindungen von der Zusammensetzung 2 Base : 3 Säure eingeht; mit Jodmethyl ist ein gut kristallisierendes Monojodmethylat darstellbar.

Bei der Hydrierung des Folicanthins, welche sowohl mit Pd-Kohle, als auch mit PtO_2 nach *Adams* erfolgte, wurde kein Wasserstoff aufgenommen, so daß die Anwesenheit reaktiver Doppelbindungen ausgeschlossen werden konnte. Die optische Drehung von Folicanthin zeigt den sehr großen Wert von $\alpha_D^{21,5} = -364{,}4°$ ($c = 2{,}043$ in Methanol).

Das im UV. aufgenommene Absorptionsspektrum des Folicanthins ist weitgehend ähnlich dem des Calycanthins (Abb. 1), das der eine von uns *(K. E.)*[8] schon seinerzeit veröffentlicht hatte.

Sowohl von *R. H. F. Manske* als auch von *G. Barger* wurde für das Hauptalkaloid dieser Pflanze, das Calycanthin, auf Grund der von ihnen durchgeführten Abbaureaktionen bewiesen, daß es ein Derivat des Indols bzw. der Klasse der Carbolinalkaloide zugehörig ist. Aus genetischen Überlegungen war es nun zumindest als Arbeitshypothese naheliegend, auch das von uns aufgefundene Alkaloid zur Gruppe der

[7] An dieser Stelle möchten wir dem Stadtgartenamt der Gemeinde Wien für die Überlassung des Pflanzenmaterials bestens danken.

[8] Mh. Chem. 80, 607 (1949).

Carbolinalkaloide gehörig anzunehmen, da die in einer Pflanze auftretenden Naturstoffe wenigstens bezüglich ihres zyklischen Skeletts meist weitgehende Ähnlichkeit aufweisen.

Die ersten Abbauversuche beschäftigten sich nach dem bereits oben Dargelegten damit, die Produkte, welche sich bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf das Alkaloid bilden, zu isolieren. Die Hydrolyse des Folicanthins mit Salzsäure bei Zimmertemperatur ergab bei der Aufarbeitung in der Hauptmenge eine ölige Verbindung; daneben konnte

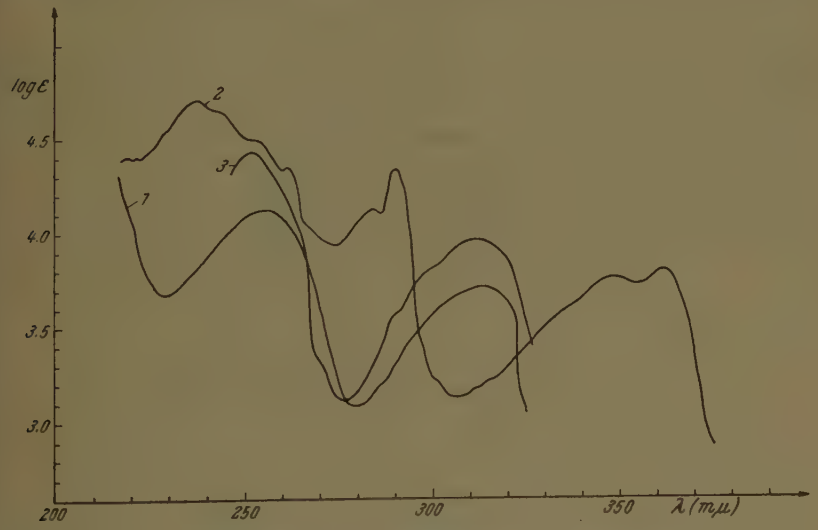


Abb. 1. 1: Folicanthin, 2: Dehydrofolicanthin, 3: Calycanthin.

in stark wechselnder Menge eine kristallisierte Verbindung vom Schmp. 187 bis 188° erhalten werden. Wir wollen an dieser Stelle vorwegnehmen, daß die Substanz vom Schmp. 187 bis 188° als ein sekundäres Oxydationsprodukt der öligen Base erkannt wurde. Die bei der Säurehydrolyse des Folicanthins entstehende ölige Base gibt ein polymorphes chromoisomeres Pikrat mit einem Umwandlungspunkt bei 160 bis 163° und einem Schmp. 174 bis 176°. Ebenso verhält sich das polymorphe, jedoch nicht chromoisomere Pikrolonat. Die Analysen des Pikrats wie auch des Pikrolonats ergaben für die freie Base eine Bruttoformel $C_{12}H_{16}N_2$. Die Verbindung enthält eine N—CH_3-Gruppe und ein nach *Zerewitinoff* in der Kälte bestimmbares aktives H-Atom. Da primäre Aminogruppen bei der Methode nach *Zerewitinoff* in der Kälte nur die für ein aktives H-Atom berechnete Menge Methan ergeben, die Bestimmung primärer Aminogruppen nach *van Slyk* bei der Base $C_{12}H_{16}N_2$ keinen eindeutigen Schluß zuließ, überführten wir die

Base durch Umsatz mit Ameisensäureester in die entsprechende N-Formylverbindung. Durch Reduktion dieser Verbindung mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) erhielten wir eine Substanz der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}N_2$; diese besaß zwei N—CH_3-Gruppen, welche eindeutig analytisch bestimmbar waren und ergab bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung ein aktives H-Atom. In der ursprünglichen Abbaubase muß daher eine primäre Aminogruppe vorhanden sein.

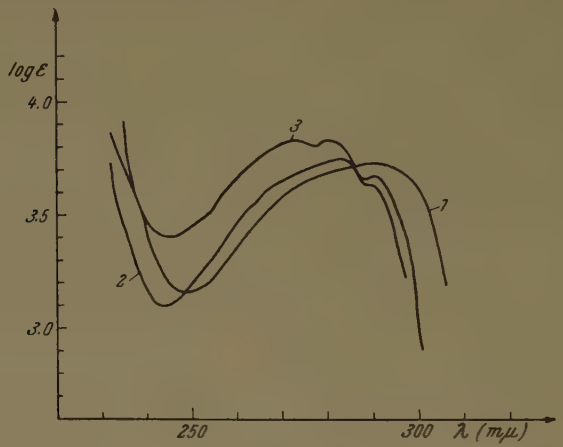


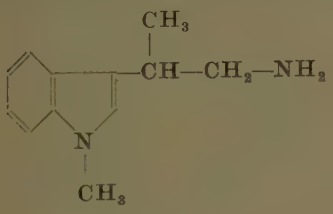
Abb. 2. 1: Abbaubase $C_{12}H_{16}N_2$, 2: Tryptamin, 3: 7-Methyl-tryptamin.

Die Bestimmung von C-Methylgruppen in der Base $C_{12}H_{16}N_2$ ergab nur Werte, die 5 bis 10% der für eine C—CH_3-Gruppe berechneten Menge Essigsäure entsprachen. Der in unserer kurzen Mitteilung angeführte Wert von 7,99% C—CH_3 entsprang einem bedauerlichen Irrtum; dieser Wert muß richtig 0,8% lauten. Zu diesem Zeitpunkt unserer Untersuchungen hielten wir das Vorhandensein einer C-Methylgruppe für sehr wahrscheinlich, da *G. Barger* für Calycanthidin, welches gleichfalls nur 10% der für eine C—CH_3-Gruppe berechneten Essigsäuremenge bei der *Kuhn-Roth*-Oxydation ergibt, eine C—CH_3-Gruppe annahm. Aus dem im folgenden noch näher zu besprechenden UR.-Spektrum, welches wir sowohl von der Base $C_{12}H_{16}N_2$, als auch von ähnlich gebauten Modellsubstanzen aufnehmen ließen, war gleichfalls das Vorhandensein einer C—CH_3-Gruppe zu vermuten. Ein von der obigen Base aufgenommenes UV.-Spektrum zeigte weitgehende Ähnlichkeit mit Spektren von Indolderivaten (Abb. 2), im besonderen mit denen des Tryptamins bzw. des von dem einen von uns *(K. E.)*[4] seinerzeit hergestellten 7-Methyltryptamins.

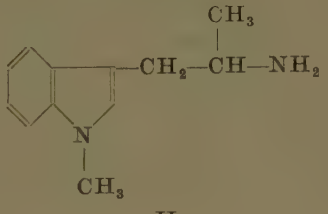
In der Tat ergab die Abbaubase eine sehr starke Fichtenspanreaktion, mit *Ehrlichs* Aldehyd eine positive, aber etwas verzögerte Reaktion,

wie wir sie auch bei Pyrrol-N-methylierten Modellsubstanzen des Indols beobachtet haben. Die Reaktion nach *Hopkins-Cole* mit Glyoxylsäure und konz. Schwefelsäure gab gleichfalls den für Indolderivate charakteristischen Farbring. Bei Hydrierungsversuchen der Abbaubase mit Pd-Tierkohle-Katalysator wurde keine Wasserstoffaufnahme beobachtet. Im vorliegenden Molekül können also keine exozyklischen Doppelbindungen vorhanden sein, was ja auch schon aus dem UV.-Spektrum zu ersehen war. Die Base $C_{12}H_{16}N_2$ ist also ein Derivat des 1-Methylindols, welches eine primäre Aminogruppe und möglicherweise eine C—CH_3-Gruppe enthält. Die auf Grund der Annahme einer C—CH_3-Gruppe seinerzeit für die Abbaubase aufgestellte Formel eines 1,7-Dimethyltryptamins konnten wir mittlerweile durch die am synthetischen 7-Methyltryptamin durchgeführte C-Methylbestimmung nach *Kuhn-Roth* widerlegen; 7-Methyltryptamin gibt nämlich 84% der theoretisch für eine C—CH_3-Gruppe berechneten Menge Essigsäure.

Auf Grund des UR.-Spektrums vermuteten wir daher, daß die Abbaubase ein β-(1-Methylindolyl-3)-β-methyl-äthylamin (I) bzw. die isomere α-Methylverbindung (II) ist. Die zu diesem Zeitpunkt noch schwierige



I



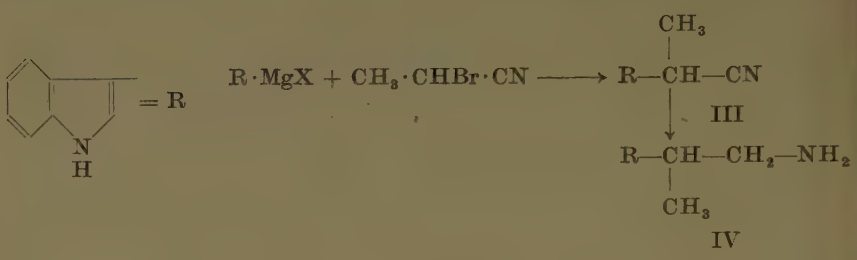
II

Zugänglichkeit der am Pyrrolkern methylierten Derivate des Indols veranlaßte uns vorerst, die Synthese der nicht am Indolstickstoff methylierten Verbindungen zu versuchen, da auch diese Verbindungen im Falle der grundsätzlichen konstitutionellen Übereinstimmung mit der Abbaubase bei der *Kuhn-Roth*-Bestimmung nur maximal 10% des theoretischen Wertes ergeben durften.

Zur Synthese des in der Literatur noch unbekannten β-(Indolyl-3)-β-methyl-äthylamins (IV) brachten wir die *Grignard*sche Verbindung des Indols nach einer Arbeitsvorschrift, wie sie von *R. Mayima* und *T. Hoshino*[9] zur Darstellung des Homotryptamins angegeben worden war, mit 1-Brompropionitril zur Reaktion. Das hierbei entstehende Nitril III wurde durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in das gesuchte β-(Indolyl-3)-β-methyl-äthylamin (IV) übergeführt. Diese ölige Base zeigte bei der Destillation im Vakuum einen verhältnismäßig tiefen Siedepunkt

[9] Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2042 (1925).

und bildete auffälligerweise erst nach längerem Kochen mit benzolischer Pikrinsäure ein kristallisiertes Pikrat. Daß diese synthetische Base



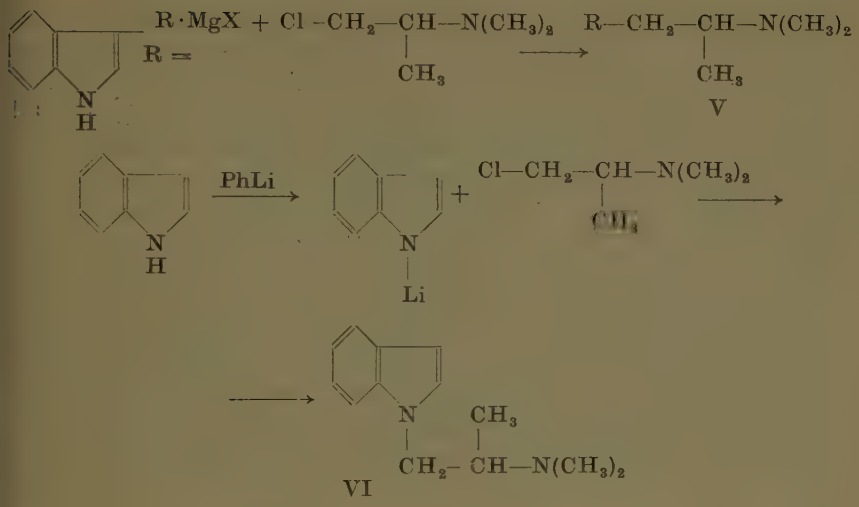
bezüglich der konstitutionellen Verhältnisse in der Seitenkette mit der Abbaubase $C_{12}H_{16}N_2$ nicht identisch war, ergab die C-Methylbestimmung; die Base lieferte hierbei 64% der theoretisch zu erwartenden Essigsäuremenge.

Wir gingen nun daran, die isomere Verbindung zu synthetisieren. Zu diesem Zwecke sollte die *Grignard*-Verbindung des Indols mit dem 1-Chlor-2-aminopropan umgesetzt werden. Da diese Verbindung einerseits nur in Form des Hydrochlorids einigermaßen beständig ist, anderseits die *Grignard*-Verbindung wahrscheinlich mit der primären Aminogruppe zur Reaktion kommen würde, zogen wir es vor, für unsere Synthese das bereits beschriebene 1-Chlor-2-dimethylaminopropan zu verwenden. Dieser Syntheseweg konnte eingeschlagen werden, da anzunehmen war, daß sich die entstehende Verbindung V bei der *Kuhn-Roth*-Oxydation nicht von der mit primärer Aminogruppe unterscheiden würde.

Die Darstellung des bereits beschriebenen 1-Chlor-2-dimethyl-aminopropans haben wir so abgeändert, daß wir den N-Dimethyl-alaninester mit LAH zum entsprechenden Alaninol reduzierten und den Alkohol mit Thionylchlorid nach *E. M. Schulz* und *J. M. Sprague*[10] chlorierten. Die in Freiheit gesetzte Halogenbase haben wir nicht destilliert zum Einsatz gebracht, da die zitierten Autoren bewiesen, daß bei der Destillation des Halogenamins Umlagerung zum isomeren Amin eintritt.

Bei dem nun folgenden Umsatz von Indolyl-magnesiumjodid mit 1-Chlor-2-dimethylaminopropan in Äther konnten wir trotz mehrstündigem Kochen keine Reaktion erzielen, da mit Eiswasser nur ein zähes, schwer zersetzliches Harz beobachtet wurde, welches bei weiterer Aufarbeitung nur Indol lieferte. Bei Verwendung von Anisol als Lösungsmittel konnte gleichfalls über die vermutliche Additionsverbindung hinaus kein Reaktionsprodukt isoliert werden.

[10] J. Amer. chem. Soc. **70**, 51 (1948).

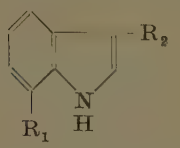


Um den Umsatz trotzdem zu erzwingen, versuchten wir die gleichfalls noch nicht bekannte Lithiumverbindung des Indols herzustellen und mit 1-Chlor-2-dimethylaminopropan reagieren zu lassen. Dies gelang auch bei der Einwirkung der berechneten Menge Phenyllithium auf Indol in ätherischer Lösung; wurde dieses Indolyl-lithium weiter in Äther mit der ätherischen Lösung des 1-Chlor-2-dimethylaminopropans zur Reaktion gebracht, so erfolgte sofort Abscheidung von Lithiumchlorid. Bei der Aufarbeitung erhielten wir eine im Vakuum leicht destillierbare ölige Base VI, welche ein schwerlösliches Pikrat lieferte. Daß der Eintritt der von uns gewünschten Seitenkette am Pyrrolstickstoff erfolgt war, konnte durch Bestimmung des aktiven Wasserstoffs leicht ermittelt werden. Das β-substituierte Indol mußte demnach ein aktives H-Atom besitzen, während die N-substituierte Verbindung *Zerewitinoff*-negativ sein mußte. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs unserer synthetischen Substanz verlief negativ und ergab eindeutig die Abwesenheit von aktiven H-Atomen. Die Indollithiumverbindung reagiert also nicht im Sinne einer *Grignard*-Verbindung unter Umlagerung nach Stellung 3, sondern nur als Pyrrol-N-Metallverbindung. Wir halten diese Reaktion zumindest in der Indolreihe für sehr ausbaufähig, da sie die N-Alkylierung des Pyrrolstickstoffs auch mit kleinen Substanzmengen unter milden Bedingungen erlaubt, während bekanntlich die N-Alkylierung von Indol und seinen Derivaten, sei es durch Umsatz mit Natrium und Jodmethyl, Ameisensäure und Formaldehyd, Kaliumamid und Jodmethyl in flüssigem Ammoniak oder Dimethylsulfat usw., nur in schlechten Ausbeuten, das heißt nur unter Verwendung größerer Ausgangsmengen möglich ist.

Da die Stellung unserer verzweigten Seitenkette im Indolringsystem auf die Bildung von Essigsäure bei der *Kuhn-Roth*-Oxydation kaum von besonderem Einfluß sein wird, glauben wir den Befund, nach welchem das β-(Indolyl-1)-α-methyl-N-dimethyl-äthylamin (VI) 67% der berechneten Essigsäure bei der C—CH_3-Gruppenbestimmung liefert, mit Vorbehalt auch auf das noch nicht dargestellte 3-Isomere (II) übertragen zu können. In der Abbaubase liegt also eine Konstitution der Seitenkette nach Formel (I) oder (II) wahrscheinlich nicht vor.

Das in der Literatur noch unbekannte 1-Äthyltryptamin besitzt die gleiche Bruttoformel wie unsere Abbaubase; über C-Methylbestimmungen von Indol-N-äthylierten Verbindungen liegen gleichfalls noch keine Befunde vor. Wir entschlossen uns daher, das 1-Äthyltryptamin zu synthetisieren. Diese Substanz konnte durch Kondensation von asymmetrischem Phenyl-äthylhydrazin mit γ-Aminobutyraldehyd-diäthylacetal nach *E. Fischer* leicht dargestellt werden. Die so erhaltene Base gab ein bei 180 bis 181° schmelzendes Pikrat, welches im Gemisch mit dem Pikrat der Abbaubase keine eindeutige Schmelzpunktsdepression zeigte. Die C—CH_3-Gruppenbestimmung ergab jedoch 59,5% der berechneten Essigsäuremenge. Das UR.-Spektrum der synthetischen Verbindung war von demjenigen der Abbaubase so verschieden, daß die Nichtidentität beider Körper klar erwiesen ist.

Im Zuge der Acylierung unserer Abbaubase $C_{12}H_{16}N_2$ mit Ameisensäureester und Reduktion der Formylverbindung mit LAH hatten wir als Modellsubstanzen das bereits beschriebene ω-Formyl-7-methyltryptamin VIII, das ω-Acetyl-tryptamin (VII) sowie das von uns erstmalig dargestellte ω-Formyl-homotryptamin (IX) der Reduktion mit LAH unterworfen, wobei die entsprechenden N-Alkylverbindungen in guten Ausbeuten erhalten wurden.



VII. $R_1 = H$, $R_2 = —CH_2—CH_2—NH \cdot COCH_3$
VIII. $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_2—CH_2—NH \cdot CHO$
IX. $R_1 = H$, $R_2 = CH_2—CH_2—CH_2—NH \cdot CHO$

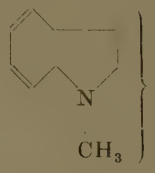
Da diese synthetischen Versuche zu keiner mit dem Abbauprodukt des Naturstoffs identischen Substanz führten, versuchten wir von der analytischen Seite her, weiteren Einblick in die Konstitution der Base $C_{12}H_{16}N_2$ zu gewinnen. Bei der Hydrolyse des Folicanthins mit Salzsäure fiel, wie schon oben erwähnt wurde, neben der als Hauptprodukt entstehenden öligen Abbaubase in geringer Menge eine im Vakuum höher destillierende bzw. in reinem Zustand sublimierende Substanz an, welche nach den analytischen Befunden die Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_2N_2$ besitzt. Diese kristallisierte Abbaubase stellt neben

der öligen Base kein Spaltstück des Folicanthinmoleküls dar, es ist vielmehr, wie wir beweisen konnten, ein sekundäres Oxydationsprodukt der Base $C_{12}H_{16}N_2$. Wird nämlich Folicanthin in Wasserstoffatmosphäre der Zinkstaubdestillation unterworfen, so erhält man nur die ölige Abbaubase, während an gasförmigen Reaktionsprodukten Methylamin spurenweise isoliert werden konnte. Läßt man nun die solchermaßen gewonnene O-freie Abbaubase, die mit wenig Zinkstaub verunreinigt ist, mehrere Tage an der Luft stehen, so kann daraus bei der Vakuumdestillation die kristallisierte O-haltige Verbindung vom Schmp. 187 bis 188° gewonnen werden. Dieser Befund ist der strenge Beweis dafür, daß die kristallisierte Abbauverbindung erst sekundär durch Luftoxydation unter geeigneten Bedingungen aus der Base $C_{12}H_{16}N_2$ entsteht, da die Bildung eines O-haltigen Spaltstückes aus dem O-freien Alkaloid bei der Zinkstaubdestillation im H_2-Strom unmöglich ist. Da die Ausbeuten an kristallisierter Base äußerst gering waren, konnten wir nur so viel von dieser Substanz erhalten, daß die C-, H- und N-Bestimmungen durchführbar waren.

Beim Versuch, Folicanthin mit Essigsäureanhydrid acetylierend aufzuspalten, erhielten wir eine Verbindung, die einheitlich im Vakuum als viskoses Öl etwas höher als das Alkaloid selbst überdestillierte. Versuche, die Acetylverbindung zur Kristallisation zu bringen, scheiterten. Bei der alkalischen Verseifung dieser Acetylverbindung konnten wir eine Essigsäuremenge erfassen, welche etwas geringer war als die theoretisch für eine Acetylgruppe berechnete, wenn angenommen wird, daß in das Folicanthinmolekül aufspaltend eine Acetylgruppe eintritt. Dieser Stoff scheint für die weitere Bearbeitung des Problems von Bedeutung. Bei dieser Verseifung konnte in Hauptmenge wieder nur die Base $C_{12}H_{16}N_2$ erhalten werden; dies ist interessant, da Folicanthin selbst bei der alkalischen Behandlung keine Veränderung erleidet. Durch die vielstündige alkalische Verseifung entstand aber auch eine etwas größere Menge der Verbindung $C_{12}H_{16}O_2N_2$, die uns in den Stand setzte, den aktiven Wasserstoff, die N—CH_3- und C—CH_3-Gruppen dieser Verbindung zu bestimmen. Es zeigte sich hierbei, daß die kristallisierte Abbaubase eine N—CH_3-Gruppe und zwei aktive H-Atome besitzt; hingegen ließ die *Kuhn-Roth*-Bestimmung eindeutig erkennen, daß C-Methylgruppen im Molekül nicht vorhanden sind. Während bei der Base $C_{12}H_{16}N_2$, wie oben erwähnt, Essigsäurewerte von 5 bis 10% des für eine C—CH_3-Gruppe zu erwartenden Wertes gefunden wurden, ergab die Chromsäureoxydation der kristallisierten Verbindung $C_{12}H_{16}O_2N_2$ jeweils nur den Blindwert. Dieser Befund veranlaßte uns, die Annahme, daß in den Abbaubasen eine C-Methylgruppe vorhanden sei, fallen zu lassen, obwohl aus dem von der Base $C_{12}H_{16}N_2$ aufgenommenen UR.-Spektrum infolge der Intensitätsverstärkung der

CH_3-Bande bei 7,25 μ gegenüber gleichfalls aufgenommenen Modellsubstanzen die Gegenwart einer C—CH_3-Gruppe möglich schien. Wir sind uns dabei wohl der Tatsache bewußt, daß die C—CH_3-Gruppenbestimmung nach *Kuhn-Roth* in speziellen Fällen versagen kann; auf Grund der an den verschiedenen Modellsubstanzen dieser Stoffklasse durchgeführten Bestimmungen und der auch an diesem Problem gesammelten Erfahrungen glauben wir uns jedoch zu dieser Schlußfolgerung berechtigt. Die von uns seinerzeit[1] vorgeschlagene Konstitution der Verbindung $C_{12}H_{16}O_2N_2$ als 1-Methyl-2-oxy-7-oxymethyltryptamin halten wir nicht mehr für zutreffend, sondern nehmen an, daß die in dieser Substanz vorhandenen O-Atome an die α- und β-C-Atome des Indolskeletts der Base $C_{12}H_{16}N_2$ angelagert wurden.

Bei den geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen an öliger Abbaubase gelang es uns nicht, auf oxydativem Weg ein niedermolekulares definiertes Spaltstück zu erhalten. Abbauversuche, bei denen voraussichtlich homologe N-Methylindole entstanden, führten bei der Schwierigkeit, kleine Mengen solcher Verbindungen in kristallisierte Derivate zu überführen, gleichfalls nicht zum Ziel. Wir glauben aber, für die Abbaubase $C_{12}H_{16}N_2$ ziemlich sicher eine bestimmte Konstitution X bewiesen zu haben; sie enthält einen N-methylierten Indolring, eine primäre Aminogruppe und keine C-Methylgruppe. Die Abbaubase kann daher nur ein Homoamin sein, dessen ω-Aminopropan-Seitenkette vorerst in den Stellungen 2, 3, 4, 5, 6 und 7 des 1-Methylindols angenommen werden konnte.



CH_2—CH_2—CH_2—NH_2

X

Auf Grund des UR.-Spektrums (Abb. 3) konnten die Möglichkeiten eine weitere Einschränkung erfahren. Das UR.-Spektrum[11] unserer Abbaubase zeigte bei 13,5 μ eine Bande, welche auch bei den Spektren von Modellsubstanzen, und zwar des 1-Methylindols und des 1-Äthyltryptamins deutlich zu erkennen sind. Weiters stießen wir bei Durchsicht der Literatur auf das von *M. M. Janot, R. Goutarel* und *J. Bosly*[12] publizierte UR.-Spektrum des Alkaloids Holstiin, das als Indolderivat keine über die Pyrrolverknüpfung hinausgehende Substitution des

[11] Herrn Dr. *H. Tschamler* vom I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien möchten wir für die Aufnahme der UR.-Spektren bestens danken.

[12] C. R. Acad. Sci. Paris **232**, 853 (1951).

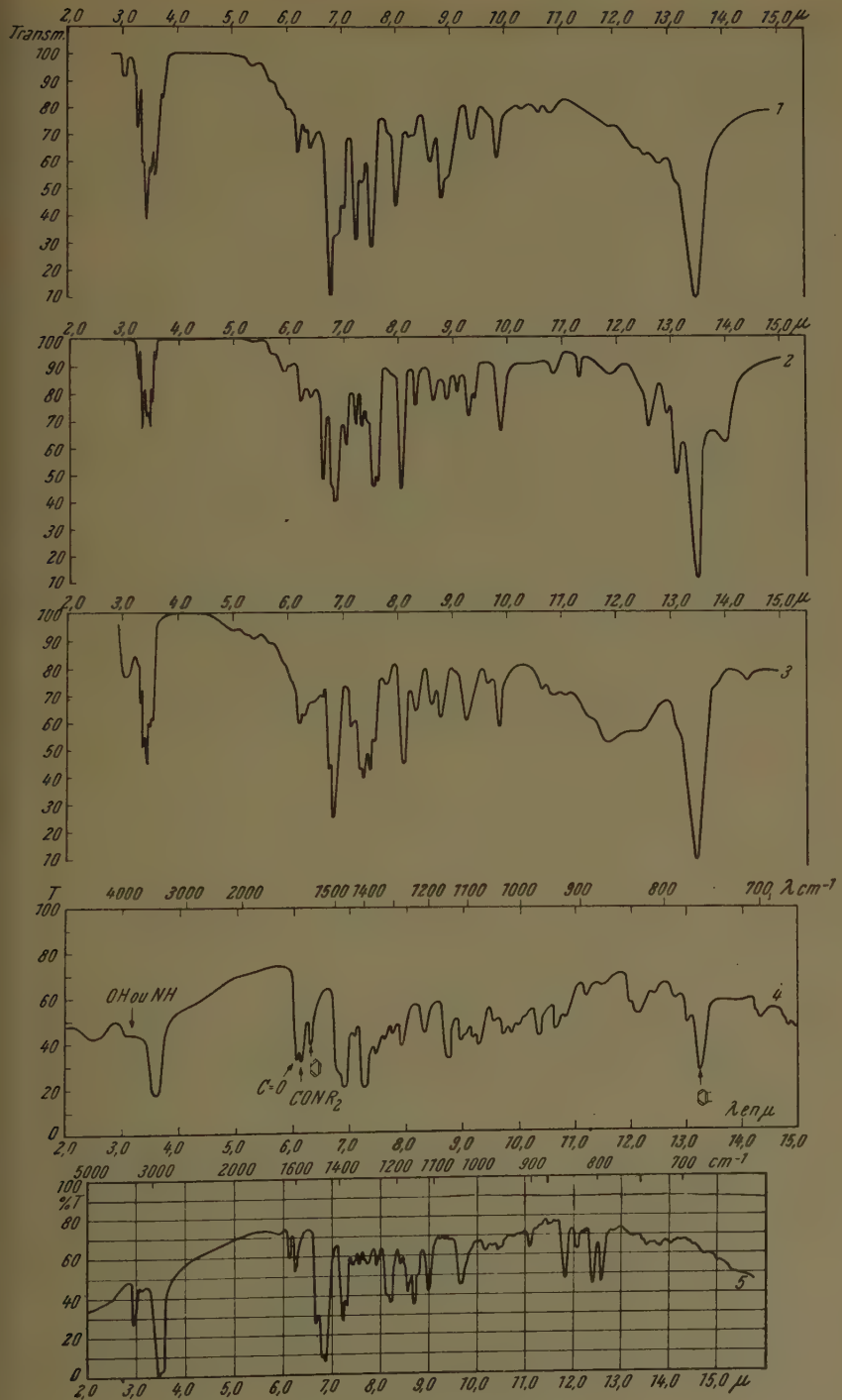
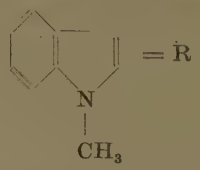
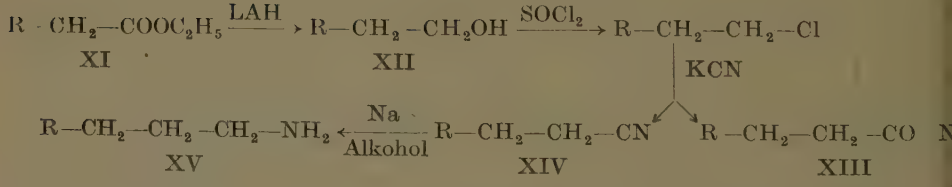


Abb. 3. Ultrarot-Spektren.
1: Abbaubase $C_{12}H_{16}N_2$; 2: 1-Methylindol; 3: 1-Äthyltryptamin; 4: Holstiin; 5: Ibogain.

Benzolkerns besitzt und gleichfalls die bei zirka 13,5 μ auftretende charakteristische Bande des o-substituierten Benzolkerns zeigt. Es steht dies auch in Übereinstimmung mit den von *A. R. H. Cole* und *H. W. Thompson*[13] angegebenen Frequenzen für einfache o-disubstituierte Benzole. Im Gegensatz dazu besitzt das Spektrum des Ibogains, welches uns Herr Prof. *V. Prelog* von der E. T. H. Zürich in liebenswürdiger Weise übersandte, wofür wir an dieser Stelle bestens danken, einen trisubstituierten Benzolkern, was auf dem Abbauwege bewiesen und durch die bei zirka 12,5 μ auftretende Bande auch vorhergesagt werden konnte. Auf Grund dieses Vergleichsmaterials besitzt also unsere Abbaubase $C_{12}H_{16}N_2$ nur einen o-disubstituierten Benzolring, die ω-Aminopropan-Seitenkette kann sich also nur in Stellung 2 oder 3 des 1-Methylindols befinden.

Wir stellten daher das noch unbekannte 1-Methyl-homotryptamin (XV) dar; daß dieser Körper mit der Base $C_{12}H_{16}N_2$ nicht identisch war, wollen wir vorwegnehmen. Der Befund überraschte nicht, da wir bei der bereits bekannten Darstellung der Nor-verbindung gesehen hatten, daß zum Unterschied von dem aus Benzol oder Alkohol prachtvoll kristallisierenden Pikrat der Abbaubase das Homotryptamin nur aus Wasser ein definiertes Pikrat lieferte. Die Synthese des 1-Methyl-homotryptamins (XV) nahm ihren Ausgang vom 1-Methyl-3-indolyl-essigester XI, welcher aus 1-Methylindol und Diazoessigester hergestellt



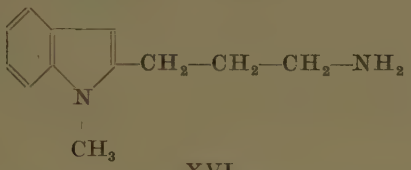


wurde. Dieser Ester ergab nach Reduktion mit LAH das 1-Methyl-indolyl-3-äthanol (XII), welches in Äther mit Thionylchlorid die halogenierte Verbindung lieferte. Dieses Produkt haben wir wegen seiner Empfindlichkeit als Rohsubstanz weiter verarbeitet. Beim Kochen dieser Chlorverbindung mit alkohol. Kaliumcyanid erhielten wir nach der Aufarbeitung neben dem öligen Nitril (XIV) in geringer Menge das entsprechende Säureamid (XIII). Das Nitril (XIV) haben wir in Alkohol

[13] Trans. Faraday Soc. **46**, 103 (1950).

mit Natrium reduziert und so das 1-Methylhomotryptamin erhalten. Die Verbindung ergab analog dem Homotryptamin nur aus Wasser ein formelreines Pikrat.

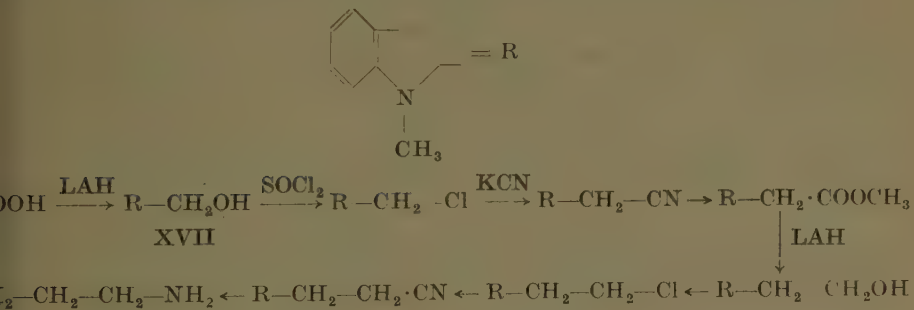
Aus diesem Tatsachenmaterial ergibt sich nun zwingend, daß für die Konstitution der Abbaubase $C_{12}H_{16}N_2$ nur mehr jene Verbindung in Betracht kommt, welche die Seitenkette in Stellung 2 des 1-Methyl-



XVI

indols abzweigt, also das γ-(1-Methylindolyl-2)-aminopropan (XVI).

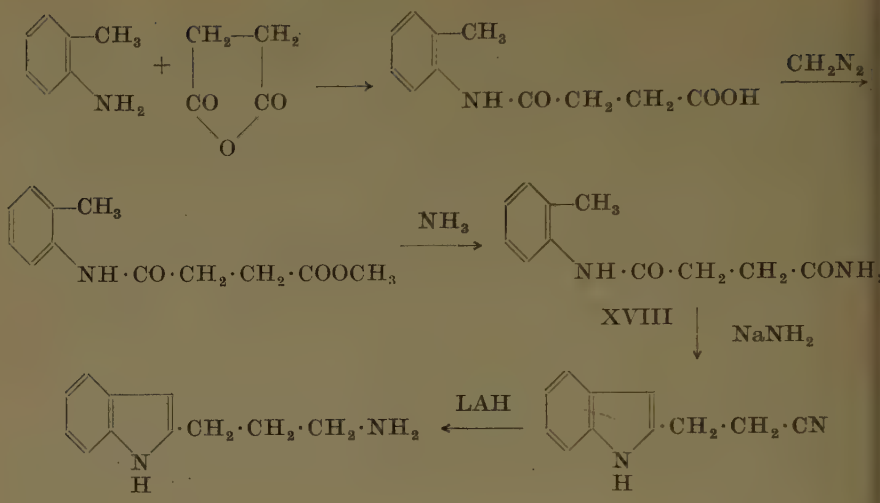
Eine Synthese dieser Verbindung, welche von der schon lange bekannten 1-Methylindol-2-carbonsäure ausgehend, nach einer ähnlichen Reaktionsfolge, wie wir sie beim Aufbau des 1-Methylhomotryptamins angewandt haben, erfolgen sollte, führte nicht zum gesuchten Homoamin. Der Alkohol (XVII) ergab nach der Halogenierung und Umsatz mit



XVII

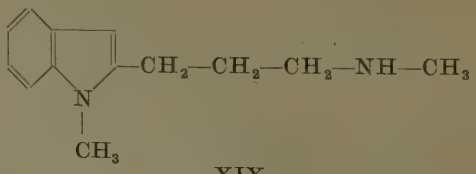
Kaliumcyanid nur undefinierte harzige Produkte; die freie reaktionsfähige β-Stellung dieses Systems dürfte der Grund für dieses unerfreuliche Verhalten sein, das uns trotz großer Variation der Versuchsbedingungen schließlich zwang, diesen Weg abzubrechen. In einem Vorversuch sollte die Möglichkeit der Darstellung von α-substituierten Indolen durch Ringschluß des entsprechenden N-Acyl-o-toluidins studiert werden; nach dem auf S. 1466 skizzierten Reaktionsverlauf war das Amid XVIII in guten Ausbeuten darstellbar, es konnte jedoch mit Natriumamid nicht zyklisiert werden. Bei diesen Ringschlußversuchen trat vorwiegend Spaltung des Amids XVIII unter Bildung von Succinimid und o-Toluidin ein.

Bevor wir die Synthesen in dieser äußerst schwierig zugänglichen Gruppe von Indolderivaten fortführen wollten, haben wir versucht, durch einen modifizierten *Hofmann*schen Abbau und einen Abbau nach



Emde weiteren Aufschluß über die Alkaloidkonstitution zu erhalten. Beim Erhitzen des Folicanthinjodmethylats mit wäßriger Kalilauge erhielten wir bei der Aufarbeitung als Hauptmenge eine ölige Verbindung $C_{13}H_{18}N_2$, welche identisch war mit der bereits erwähnten N-Methylverbindung der Abbaubase $C_{12}H_{16}N_2$. In geringer Menge konnte ein höher destillierendes, nicht kristallisierendes Öl erfaßt werden, welches kein Pikrat, wohl aber ein gut kristallisierendes Jodmethylat lieferte. Diese Substanz besitzt eine N—CH_3-Gruppe, keine OCH_3- und C—CH_3-Gruppe und keinen aktiven Wasserstoff. Wir haben sowohl die ölige freie Base als auch das quartäre Salz mehrmals analysieren lassen. Auf Grund der Elementaranalyse muß die fragliche Base neben C, H und N noch Sauerstoff enthalten. Unter Berücksichtigung nur dieser Befunde errechnet sich die Bruttoformel mit allem Vorbehalt zu $C_{13}H_{18}ON_2$. Die Verbindung zeigt mit Carbonylreagenzien keine Reaktion; über die Sauerstoffunktion können wir zur Zeit noch keine Aussage machen.

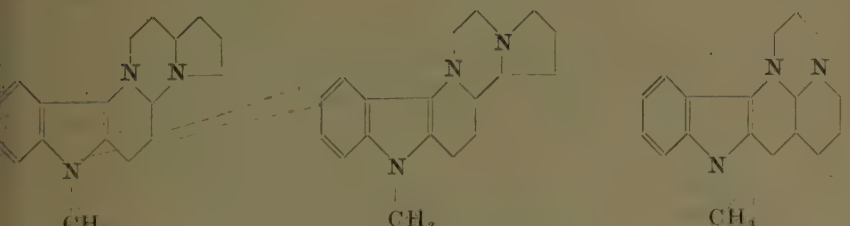
Die gleichen Basen wie beim soeben beschriebenen *Hofmann*schen Abbau konnten wir beim Abbau nach *Emde* isolieren. Wir haben bei diesem Abbauversuch sämtliche entstehenden Spaltstücke quantitativ erfaßt. Neben der öligen Abbauverbindung $C_{13}H_{18}N_2$ (XIX) und der



XIX

fraglichen Base $C_{13}H_{18}ON_2$ konnte auch unter Beachtung eventuell entstehender gasförmiger Produkte der dritte Stickstoff der Alkaloidmolekel nicht gefaßt werden. Der abnormale Verlauf des Abbaus des Folicanthinjodmethylats nach *Hofmann* und *Emde* ohne Bildung von „Des-Basen" bzw. deren Hydrierungsprodukten hat unseres Wissens nur ein Pendant in dem kürzlich von *T. Habgood, L. Marion, H. Schwarz* und *V. Prelog, J. B. Patrick* und *B. Witkop*[14] aufgeklärten *Hofmann*schen Abbau des Gelsemin-jodmethylats.

Die beim Calycanthin mit gutem Erfolg von *E. Späth* und Mitarbeitern angewandte Dehydrierung mit Silberacetat wurde auch beim Folicanthin durchgeführt. Bei Einwirkung von überschüssigem Silberacetat konnten wir nur eine Substanz isolieren, die den Schmp. 108 bis 110° zeigt und ein gut kristallisierendes Pikrat gibt. Nach Analysen sowohl der kristallisierten Dehydroverbindung, als auch seines Pikrats besitzt die freie Base die Bruttoformel $C_{18}H_{15}N_3$. Durch die Einwirkung von Silberacetat war es also nur zu einer Dehydrierung des Alkaloids gekommen (Abb. 1). Ebenso wie der Naturstoff selbst bildet Dehydrofolicanthin mit Pikrinsäure eine Verbindung, welche auf die Zusammensetzung 2 Base : 3 Säure hinweist und keine C—CH_3-Gruppe und keinen aktiven Wasserstoff besitzt. Überraschend hingegen war die N-Methylbestimmung, bei der im Gegensatz zum Folicanthin nur eine N—CH_3-Gruppe gefunden wurde. Da im Dehydrofolicanthin noch sämtliche C-Atome des Alkaloids erhalten sind, war ein Wert, der auf zwei N—CH_3-Gruppen stimmt, zu erwarten. Der obige Befund läßt sich nur so erklären, daß bei der Methylimidbestimmung des Folicanthins eine reduktive Aufspaltung des Moleküls unter Bildung einer N-Methyl- oder N-Äthylgruppierung eintritt. Ein derartiges Reaktionsverhalten wurde in der Literatur bei bestimmten Verbindungen bereits beschrieben[15].

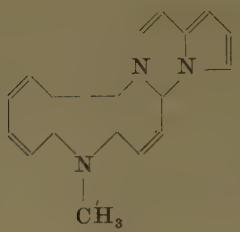


XX XXI XXII

Unter Heranziehung der vorstehend erhobenen Befunde kann Folicanthin kaum ein Derivat des β-Carbolins sein. Da bei den verschiedensten

[14] Helv. chim. Acta **35**, 638 (1952).

[15] *F. Pregl* und *H. Roth*, Quantitative organische Mikroanalyse, 5. Aufl., S. 234. 1947.



XXIII

Abbaureaktionen mit augenfälliger Leichtigkeit γ-(1-Methylindolyl-2)-aminopropan XVI oder sein ω-N-Methylderivat XIX entsteht, kann sich das Alkaloid nur vom Py-Tetrahydro-5-carbolin ableiten. Bei Beachtung der gefundenen Spaltprodukte und des Umstandes, daß Folicanthin durch tiefergreifende Reaktion bei der Methylimidbestimmung eine zweite N—CH_3-Gruppe vortäuscht, können für Folicanthin die Konstitutionsformeln XX, XXI und XXII aufgestellt werden. Die Formeln XXI und XXII sind wohl kaum zu diskutieren, da die Öffnung von C—C-Bindungen durch z. B. Salzsäurebehandlung bei Zimmertemperatur sehr unwahrscheinlich ist. Formel XX erklärt das gesamte Reaktionsverhalten am besten. Bei dieser Formulierung sind bei den von uns angewandten Abbaumethoden nur C—N-Bindungen zu lösen. Das Unvermögen, beim *Hofmann*schen oder *Emde*-Abbau den dritten Stickstoff der Alkaloidmolekel zu lokalisieren, wird verständlich, da die bei diesen und auch anderen Abbaureaktionen auftretenden harzigen Rückstände demnach die für ihre Unbeständigkeit bekannten Derivate des Pyrrolidins sein müssen. Dehydrofolicanthin $C_{18}H_{15}N_3$ besitzt dann die Konstitution XXIII. Folicanthin ist neben dem kürzlich von *E. Gellért*, *Raymond-Hamet* und *E. Schlittler*[16] aufgeklärten Cryptolepin voraussichtlich das zweite in der Natur aufgefundene Alkaloid, welches sich vom 5-Carbolin (δ-Carbolin) ableitet.

Die pharmakologische Austestung des Folicanthins, die von Herrn Dr. *K. H. Ginzl* am pharmakologischen Institut der Universität (Vorstand Prof. Dr. *F. Brücke*) in liebenswürdiger Weise durchgeführt wurde und wofür wir an dieser Stelle bestens danken, erstreckte sich hauptsächlich auf die Bestimmung der Toxizität, der Wirkung auf den Blutdruck, den Meerschweinchenuterus und die Skelettmuskulatur.

Es zeigte sich, daß Folicanthinzitrat (FZ) erst in Dosen von 50 mg/kg i. v. bei der Maus letal wirkt. Folicanthin ist daher als eine Verbindung mittlerer Toxizität anzusprechen. Die gleiche Menge FZ intraperitoneal appliziert, zeigte nur motorische Schwächen der Versuchstiere, von denen sie sich wieder erholten. FZ war in Konzentrationen von 1 : 2000 ohne Effekt am isolierten Meerschweinchenuterus.

[16] Helv. chim. Acta **34**, 642 (1951).

Die Beeinflussung des Blutdruckes, die an der narkotisierten Katze ausgetestet wurde, zeigte bei Verabreichung kleiner Dosen (1 mg/kg) FZ i. v. ein kurz dauerndes Ansteigen des Blutdruckes. Bei 5 mg/kg fiel der Blutdruck, um bei Gaben von 10 mg/kg FZ nach kurzzeitigem Ausbleiben jeder Wirkung eine flüchtige Drucksenkung zu verursachen.

Die Skelettmuskulatur zeigte bei der naharteriellen Injektion von 2 mg FZ keinen Effekt auf die direkte und indirekte Erregbarkeit.

Für die Unterstützung dieser Arbeit möchten wir der Österr. Stickstoffwerke A. G. bestens danken.

Experimenteller Teil[17].

Isolierung des Folicanthins.

300 g eines im Frühsommer geernteten Blattmaterials des Calycanthus floridus L. wurden in feingemahlenem Zustand zur Entfettung längere Zeit mit tiefsiedendem Petroläther extrahiert. Das durch Lufttrocknung von Petroläther befreite Blattpulver unterzogen wir nach Durchfeuchtung mit konz. wäßr. Ammoniak nach abermaliger Trocknung der Ätherextraktion. Nach 48 Stdn. war fast alles Alkaloid den Blättern entzogen worden. Der Abdampfrückstand des Extrakts ergab nach Lösen in wenig Methanol und Versetzen mit überschüssiger methanol. Pikrinsäure 2,2 g eines hellgelben Pikrats, das nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol und Aceton den Zersp. 179° zeigte. Dieses Pikrat ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und zeigt nur in Aceton eine etwas bessere Löslichkeit. Die Ausbeute betrug auf Alkaloid berechnet 0,34%.

$2\,C_{18}H_{23}N_3 \cdot 3\,C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 51,88, H 4,43, N 16,80.
Gef. C 51,66, 51,44, H 4,43, 4,39, N 16,49, 16,40.

Das so erhaltene Pikrat wurde im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und mit konz. wäßr. Ammoniak zersetzt. Nach Abtrennen der Ätherschicht extrahierte man die wäßr. Phase erneut mit Äther, um nach Vereinigung der beiden ätherischen Lösungen, welche mit wäßr. Alkali pikrinsäurefrei gewaschen wurden, abzudampfen und den Rückstand im Vak. zu destillieren. Folicanthin ging bei 0,1 Torr und 150 bis 170° Luftbadtemp. über. Nach mehrmaliger Vakuumdestillation und Umlösen aus Äther-Petroläther besitzt die Base den Schmp. 118 bis 119°.

$C_{18}H_{23}N_3$. Ber. C 76,83, H 8,24, N 14,93.
Gef. C 76,88, 76,86, H 8,02, 8,01, N 14,84, 14,70.

$2\,N{-}CH_3$. Ber. 10,69. Gef. 11,00, 11,08.

Mol-Gew.-Bestimmung nach *Rast* in Bornylamin: Ber. 281,39. Gef. 297.

Pikrolonat des Folicanthins. Das in üblicher Weise hergestellte Pikrolonat kristallisiert aus Methanol in gelbgrünen Nadeln vom Schmp. 176° u. Zers.

$2\,C_{18}H_{23}N_3 \cdot 3\,C_{10}H_8O_5N_4$. Ber. C 58,48, H 5,21.
Gef. C 58,27, 58,20, H 5,25, 5,29.

[17] Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Jodmethylat des Folicanthins. Wird Folicanthin in methanol. Lösung mit überschüssigem Jodmethyl gekocht oder bei Zimmertemp. längere Zeit stehen gelassen, so erhält man nach dem Eindampfen das Jodmethylat in Form weißer Kristalle, die nach öfterem Umlösen aus Methanol den Schmp. 219 bis 220° u. Zers. zeigen.

$C_{18}H_{23}N_3 \cdot CH_3J$. Ber. J 29,98. Gef. J 30,14.

Abbau von Folicanthin mit Salzsäure.

503 mg Folicanthin wurden in 20 ml konz. Salzsäure gelöst, mit 10 ml Wasser verdünnt, 4 Tage stehen gelassen und die rotbraune Lösung nach Alkalisieren mit Äther extrahiert. Der Rückstand der ätherischen Lösung ergab bei der Vakuumdestillation bei 0,1 Torr und 100 bis 110° ein farbloses liquides Öl, das 287 mg wog. Bei 140 bis 160° Luftbadtemp. kam sehr wenig einer kristallisierten Verbindung, die blau verfärbt war und rein bei 187 bis 188° schmilzt.

Die Fraktion 100 bis 110° (ölige Abbaubase) gibt in benzolischer Lösung mit Pikrinsäure ein rotes, in Nadeln kristallisierendes Pikrat, welches beim Umlösen aus Methanol eine gelbe, stellenweise mit roten Kristallen durchsetzte Modifikation gibt. Bei der Schmelzpunktsbestimmung nach *Kofler* erfolgt bei 160 bis 163° Umwandlung, wobei aus der Schmelze neuerlich Kristalle anschießen, die dann endgültig bei 174 bis 176° schmelzen.

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$.

Ber. C 51,80, H 4,59, N 16,78.

Gef. C 51,68, 52,23, 52,15, H 4,56, 4,66, 4,64, N 16,80, 17,16.

Die für die weiteren analytischen Bestimmungen benötigte ölige Abbaubase wurde durch Zerlegung des Pikrats gewonnen und jeweils vor den einzelnen Bestimmungen erneut destilliert.

$C_{12}H_{16}N_2$. 1 N—CH_3: Ber. 7,98. Gef. 7,38.

1 C—CH_3: Ber. 7,98. Gef. 0,80, 0,43.

1 akt. H: Ber. 0,535. Gef. 0,520, 0,505.

Die Fraktion 140 bis 160° (kristallisierte Abbaubase) wurde durch Umlösen aus Methanol und Hochvakuumsublimation gereinigt.

$C_{12}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 65,43, H 7,32, N 12,72.

Gef. C 65,40, H 7,43, N 12,68.

1 N—CH_3: Ber. 6,83. Gef. 7,14.

2 akt. H: Ber. 0,916. Gef. 0,917, 0,920.

Methylierung der öligen Abbaubase. 285 mg der öligen Abbaubase wurden mit 3 ml Ameisensäuremethylester 3,5 Stdn. in der Bombe auf 100° erhitzt. Der nach Abdampfen des überschüssigen Esters erhaltene Rückstand ergab bei der Destillation bei 0,1 Torr und 160 bis 180° Luftbadtemp. in quantitat. Ausbeute ein farbloses, zähes Öl. Dieses wurde in absol. Äther mit 140 mg LAH reduziert; nach einer üblichen Aufarbeitung erhielt man 240 mg eines bei 0,1 Torr und 90 bis 100° destillierenden Öls.

$C_{13}H_{18}N_2$. 2 N—CH_3: Ber. 14,86. Gef. 14,91.

1 akt. H: Ber. 0,498. Gef. 0,346.

In alkohol. Lösung gibt die methylierte Base mit Pikrinsäure ein in orangegelben Blättchen kristallisierendes, methanol-schwerlösliches Pikrat vom Schmp. 175 bis 176°.

$C_{13}H_{18}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 52,90, H 4,91. Gef. C 52,72, H 4,87.

Zinkstaubdestillation des Folicanthins. 50 mg Folicanthin wurden mit der 25fachen Menge Zinkstaub gemischt und im H_2-Strom unter elektrischer Beheizung auf annähernd 400° erhitzt. In der gekühlten Vorlage sammelten sich 23,5 mg eines roten Öles, das bei der Vakuumdestillation farblos überging und dessen Pikrat sich durch Mischschmp. mit dem Pikrat der öligen Abbaubase $C_{12}H_{16}N_2$ identisch erwies. Aus dem H_2-Strom konnte durch Einleiten in ätherische Pikrinsäure eine sehr geringe Menge Monomethylamin als Pikrat isoliert werden.

Acetylierung des Folicanthins. 10,5 mg Folicanthin wurden mit 1 ml Essigsäureanhydrid 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, das Anhydrid im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der Rückstand bei 0,1 Torr fraktioniert, wobei von 170 bis 190° Luftbadtemp. 10,8 mg eines viskosen Öles übergingen, das trotz vielfacher Bemühungen nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

$C_{18}H_{24}N_3 \cdot COCH_3$. 1 $COCH_3$: Ber. 13,22. Gef. 11,18.

Verseifung der Acetylverbindung. 240 mg acetylierten Folicanthins wurden mit 2 ml 25%iger methanol. KOH 14 Stdn. am Rückfluß gekocht, das Methanol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherextrakts ergab bei der Destillation bei 0,1 Torr und 100 bis 110° ein farbloses Öl (Fraktion I) und von 140 bis 160° mit wenig Öl durchsetzte Kristalle (Fraktion II).

Das Pikrat der Fraktion I schmolz nach Umwandlung bei 160 bis 163° von 174 bis 176° und erwies sich identisch mit dem Pikrat der Abbaubase $C_{12}H_{16}N_2$. Fraktion II zeigte nach Umlösen und erneuter Vakuumsublimation den Schmp. 187 bis 188°. Die Substanz war identisch mit der Base $C_{12}H_{16}O_2N_2$.

Hofmannscher Abbau des Folicanthins.

750 mg Folicanthinjodmethylat wurden mit 1 ml 5%iger wäßr. KOH 1 Std. am Wasserbad erhitzt, das Wasser im Vak. abgedampft und der Rückstand im Ölvak. destilliert. Die abermalige Fraktionierung bei 0,1 Torr ergab von 90 bis 100° Luftbadtemp. 150 mg eines farblosen liquiden Öls, dessen Pikrat bei 175 bis 176° schmolz und identisch war mit dem Pikrat der methylierten Abbaubase $C_{13}H_{18}N_2$.

Von 160 bis 180° ging ein zähes, gelbbraunes Öl in einer Ausbeute von 100 mg über; die Substanz kristallisierte nicht und gab auch kein kristallisiertes Pikrat. Dagegen kristallisierte das Jodmethylat aus Methanol und zeigte nach öfterem Umlösen den Schmp. 229 bis 230°.

$C_{13}H_{18}ON_2$. Ber. C 71,53, H 8,31, N 12,83. Gef. C 73,78, H 8,48, N 12,58.

$C_{13}H_{18}ON_2 \cdot CH_3J$.

Ber. C 46,67, H 5,87, N 7,77, J 35,23.

Gef. C 47,24, 47,13, H 5,98, 5,91, N 7,98, 7,94, J 34,40, 34,57.

2 NCH_3: Ber. 8,35. Gef. 8,74.

Abbau des Folicanthins nach Emde.

988 mg Folicanthinjodmethylat wurden in 15 ml Wasser gelöst und in diese Lösung innerhalb von 7 Stdn. am siedenden Wasserbad unter Durchleiten von Stickstoff 26 g 5%iges Natriumamalgam eingetragen. Das Spülgas wurde in alkohol. Pikrinsäure eingeleitet; nach beendetem Versuch konnte aus dieser Lösung nur reine Pikrinsäure rückgewonnen werden. Die vom Hg dekantierte wäßr. Phase wurde mit Äther extrahiert und der Rückstand der ätherischen Lösung bei 0,1 Torr fraktioniert; hierbei gingen von 90 bis 100° Luftbadtemp. 328 mg eines Öles über, dessen Pikrat sich durch Mischschmp. mit dem Pikrat der methylierten Abbaubase $C_{13}H_{18}N_2$ vom Schmp. 175 bis 176° als identisch erwies. Von 160 bis 180° ging wieder ein zähes Öl über, dessen Jodmethylat bei 229 bis 230° schmolz und identisch war mit dem Jodmethylat der entsprechenden Fraktion des *Hofmann*schen Abbaus.

Dehydrierung des Folicanthins mit Silberacetat.

In einem geräumigen Kolben, in welchem 1 g Folicanthin in 80 ml 1%iger Essigsäure gelöst war, wurden 6 g Silberacetat eingetragen und 5 Stdn. am Rückfluß zum gelinden Sieden erhitzt. Vom ausgeschiedenen Silber wurde abfiltriert, der Rückstand mehrmals mit heißer 20%iger Essigsäure ausgezogen, die vereinigten Filtrate mit wäßr. Ammoniak alkalisiert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Die Destillation des eingedampften Ätherextraktes bei 0,1 Torr ergibt 136 mg eines zähen hellgelben Öles, das bei 120 bis 130° Luftbadtemp. übergeht. Erst nach langem Stehen begann die Substanz zu kristallisieren und konnte dann aus Isopropyläther und Äther-Petroläther umgelöst werden. Das in feinen weißen, haufenförmigen Nadeln kristallisierende Dehydrofolicanthin schmilzt bei 108 bis 110°.

$C_{18}H_{15}N_3$. Ber. C 79,10, H 5,53, N 15,37.
Gef. C 79,35, 79,52, H 5,60, 5,56, N 15,50.

1 NCH_3: Ber. 5,50. Gef. 5,53.

Das Pikrat des Dehydrofolicanthins kristallisiert in hellgelben Nadeln, die in Methanol und Alkohol schwer, in Aceton leicht löslich sind. Schmp. 271° u. Zers.

$2\,C_{18}H_{15}N_3 \cdot 3\,C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 52,56, H 3,19, N 17,03.
Gef. C 52,66, H 3,44, N 17,37.

α-(Indolyl-3)-propionitril (III). Zu einer aus 0,38 g Mg, 2,7 g Äthyljodid und 1 g Indol in 7 ml absol. Anisols dargestellten *Grignard*-Lösung wurden 1,62 g 1-Brom-propionitril in 5 ml Anisol unter Eiskühlung und Rühren zugetropft. Nach $^1/_2$stünd. Stehen im Eis und weiterem $^1/_2$stünd. Verweilen bei Zimmertemp. wurde noch $1^1/_2$ Stdn. am Wasserbad erhitzt, die Lösung unter Eiskühlung mit 10 ml Eiswasser zersetzt und mit 20 ml 10%iger Essigsäure angesäuert. Nach Abfiltrieren des nicht zum Umsatz gelangten Mg und Ausschütteln des Filtrats mit Äther wurde die ätherische Lösung mit $NaHCO_3$ entsäuert und durch Wasserdampfdestillation das Indol abgetrennt. Nach mehrmaligem Ausziehen des Kolbenrückstandes mit Äther destillierte man den Rückstand der äther. Lösung bei 0,1 Torr; hierbei ging von 130 bis 160° Luftbadtemp. ein gelbes Öl (0,43 g) über.

2-(Indolyl-3)-1-aminopropan (IV). In eine Lösung von 400 mg des obigen Nitrils in 20 ml absol. Äthanols trägt man unter Erhitzen am Wasserbad innerhalb von 15 Min. 1 g met. Na ein. Nach Verbrauch des gesamten Na

wird die Lösung mit Wasser versetzt, mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol im Vak. abdestilliert und die zurückbleibende saure Lösung zur Entfernung der nichtbasischen Bestandteile 2mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Alkalisieren zieht man erneut mit Äther aus und destilliert den äther. Extrakt im Vak. bei 0,1 Torr. Von 90 bis 110° Luftbadtemp. gingen 300 mg eines liquiden farblosen Öls über.

$C_{11}H_{14}N_2$. 1 C—CH_3: Ber. 8,63. Gef. 5,44.

Das zuerst aus Benzol gefällte und aus Methanol umgelöste Pikrat war orangegelb und schmolz bei 224°.

$C_{11}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 50,62, H 4,25. Gef. C 50,49, H 4,45.

1-(Indolyl-1)-α-methyl-N-dimethyl-äthylamin (VI). 2,4 g Indol wurden in 50 ml absol. Äther gelöst und mit 31,5 ml einer 0,64 n äther. Lösung von Lithiumphenyl versetzt und in N_2-Atmosphäre 1 Std. zum schwachen Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung tropft man das aus 2 g Dimethyl-alaninol gewonnene 1-Chlor-2-dimethylaminopropan in 20 ml absol. Äther zu und erhitzt die durch das ausgefallene LiCl stark getrübte Lösung noch $^1/_2$ Std. Nach dem Zersetzen des überschüssigen Lithiumphenyls mit Wasser schüttelt man mit 2 n HCl aus und gewinnt aus dieser Lösung durch Alkalisieren und Ätherextraktion die basischen Bestandteile. Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung ergab bei der Destillation 340 mg eines zwischen 90 bis 100° Luftbadtemp. bei 0,1 Torr übergehenden Öles.

$C_{13}H_{18}N_2$. 1 C—CH_3: Ber. 7,43. Gef. 4,95.

Das in Methanol schwer lösliche Pikrat schmilzt bei 158°.

$C_{13}H_{18}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 16,24. Gef. N 15,70.

1-Äthyl-tryptamin. 2 g asymmetr. Äthyl-phenylhydrazin, 2,5 g γ-Aminobutyracetal und 3 g wasserfr. $ZnCl_2$ wurden 2 Stdn. im Ölbad auf 180° erhitzt. Nach Abkühlen löst man den dunklen harten Schmelzkuchen in 50%iger Essigsäure, alkalisiert mit NaOH und extrahiert mit Äther. Die ätherische Lösung ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels bei der Destillation bei 0,1 Torr 2,2 g eines zwischen 100 bis 140° Luftbadtemp. übergehenden Öles. Das Pikrat der Verbindung kristallisiert nach Umlösen aus Benzol-Methanol in prachtvollen roten Nadeln vom Schmp. 180 bis 181°.

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 51,80, H 4,59, 1 C—CH_3 7,98.
Gef. C 51,73, H 4,60, C—CH_3 4,75.

ω-Äthyl-tryptamin. Zu einer Suspension von 0,36 g LAH in 150 ml absol. Äther tropft man die Lösung von 1,5 g ω-Acetyltryptamin (VII) in 100 ml absol. Äther zu. Nach 12stünd. Kochen am Rückfluß wurde wie üblich aufgearbeitet und 0,33 g ω-Äthyl-tryptamin gewonnen, welches bei 0,1 Torr von 140 bis 165° Luftbadtemp. überging. 0,9 g des Ausgangsmaterials wurden zurückgewonnen. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther zeigt die Substanz den Schmp. 87 bis 88°.

$C_{12}H_{16}N_2$. Ber. C 76,55, H 8,57. Gef. C 76,35, H 8,56.

Das Pikrat kristallisiert aus Methanol in orangefarbenen Blättchen vom Schmp. 186 bis 187°.

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 51,80, H 4,59. Gef. C 51,78, H 4,50.

ω-Formyl-homotryptamin (IX). 110 mg Homotryptamin wurden mit 4 ml Ameisensäuremethylester im Bombenrohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Abdampfen des überschüssigen Esters ergab der Rückstand bei der Destillation im Vak. bei 0,1 Torr 120 mg eines von 170 bis 190° Luftbadtemp. übergehenden zähen Öles.

$C_{12}H_{14}ON_2$. Ber. N 13,85. Gef. N 13,82.

ω-N-Methyl-homotryptamin. 110 mg der Formylverbindung wurden aus einem Kugelrohr zu 80 mg LAH in 100 ml absol. Äther extrahiert. Nach 10stünd. Kochen ergab die übliche Aufarbeitung 75 mg des von 100 bis 110° Luftbadtemp. bei 0,1 Torr übergehenden *ω*-N-Methyl-homotryptamins. Die Substanz kristallisiert aus Äther-Petroläther und zeigt den Schmp. 87°. Entgegen unseren Erfahrungen zeigt diese N-methylierte Verbindung einen Schmp., der höher liegt als derjenige der Nor-Verbindung.

$C_{12}H_{16}N_2$. Ber. C 76,55, H 8,57. Gef. C 76,45, H 9,20.

7-ω-Dimethyl-tryptamin. 30 mg einer durch Formylierung von 7-Methyltryptamin erhaltenen Mischung von Mono- und Diformylverbindung, die wir seinerzeit schon beschrieben haben, wurden in 10 ml absol. Tetrahydrofuran mit 40 mg LAH versetzt und 20 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 10 mg einer bei 90 bis 110° Luftbadtemp. und 0,1 Torr übergehenden Substanz, welche beim Abkühlen kristallisierte und den Schmp. 17° besaß. Der in unserer vorläufigen Mitteilung aufscheinende Schmp. 114° entsprang einem Druckfehler. Zwischen 140 bis 170° Luftbadtemp. erhielten wir 15 mg Ausgangsmaterial zurück.

$C_{12}H_{16}N_2$. 1 N—CH_3: Ber. 7,98. Gef. 7,91.

Die Base gibt mit methanol. Pikrinsäure ein rotoranges Pikrat, das nach Reinigung den Schmp. 194 bis 195° zeigt.

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 51,80, H 4,59. Gef. C 51,52, H 4,43.

Aus der 1-*ω*-Diformylverbindung des 7-Methyltryptamins entsteht bei der Reduktion mit LAH also nur das *ω*-methylierte Produkt, was in Übereinstimmung mit neueren Arbeiten steht, welche gezeigt haben, daß Acylgruppen an einem ringgebundenen Stickstoff durch LAH reduktiv abgespalten werden.

1-Methylindolyl-3-essigsäureäthylester (XI). 4 g 1-Methylindol wurden in einem großen *Erlenmeyer*-Kolben mit 200 mg „Naturkupfer C" am Wasserbad erhitzt und ohne weiteres Erwärmen 7 g Diazoessigester langsam so zugetropft, daß fortlaufend N_2-Entwicklung beobachtet werden konnte. Nach Beendigung der Hauptreaktion wurde noch 15 Min. erwärmt, mit Äther aufgenommen und vom Kupferpulver abfiltriert. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdampfen des Lösungsmittels einen Rückstand, der bei der Destillation bei 0,1 Torr 5,04 g des zwischen 130 bis 150° Luftbadtemp. übergehenden Esters ergab.

β-(1-Methylindolyl-3)-äthanol, 1-Methyltryptophol (XII). Zu einer Suspension von 900 mg LAH in 200 ml absol. Äther wurden 4,18 g 1-Methylindolyl-3-essigester in 50 ml absol. Äther zugetropft, 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Der Alkohol destillierte zwischen 120 bis 140° Luftbadtemp. bei 0,1 Torr als viskoses, farbloses Öl. Ausbeute 2,45 g.

Zur besseren Charakterisierung des Alkohols wurde sein p-Nitrobenzoat hergestellt, welches, aus Benzol umgelöst, den Schmp. 181 bis 182° zeigt.

$C_{18}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 8,64. Gef. N 8,30.

β-(1-Methylindolyl-3)-propionitril (XIV). 953 mg 1-Methyltryptophol wurden in 150 ml absol. Äther gelöst und mit einer Lösung von 1,2 g frisch destilliertem Thionylchlorid in 20 ml absol. Äther versetzt. Über Nacht schied sich wenig eines dunklen Harzes aus, von welchem abfiltriert wurde; das ätherische Filtrat dampfte man nach Zugabe von wenig Alkohol zur Zerstörung des überschüssigen Thionylchlorids isotherm ein. Der erhaltene dunkelrote Sirup wurde in 6 ml Alkohol gelöst und nach Zugabe von 5 g KCN und 0,3 g KJ in 6 ml Wasser 24 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Der durch Absaugen der Hauptmenge des Alkohols im Wasserstrahlvak. erhaltene Rückstand wurde mit Äther extrahiert. Aus diesem Extrakt schied sich eine weiße kristallisierte Substanz aus, die in einem Falle so rein war, daß nach 1maligem Umlösen aus Methanol das 1-Methylindolyl-3-propionsäureamid XIII schmelzpunktsrein vorlag; Schmp. 191 bis 192°.

$C_{12}H_{14}ON_2$. Ber. N 13,85. Gef. N 13,35.

Die vom Säureamid abfiltrierte Ätherlösung ergibt bei der Destillation im Vak. bei 0,1 Torr das von 130 bis 150° Luftbadtemp. übergehende Nitril als fast farbloses viskoses Öl in einer Ausbeute von 490 mg.

1-Methyl-homotryptamin (XV). In eine absol. alkoh. Lösung von 400 mg des obigen Nitrils wurden unter Erhitzen am Wasserbad 1 g met. Na in Portionen im Laufe von 20 Min. eingetragen. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wurde durch Absaugen vom Alkohol befreit, die wäßr. Lösung mit Äther zur Entfernung etwaiger nichtbasischer Bestandteile ausgeschüttelt und nach dem Alkalisieren erneut mit Äther ausgezogen. Der Abdampfrückstand dieses Extrakts ergab bei der Destillation 100 mg der von 100 bis 120° Luftbadtemp. und 0,1 Torr destillierenden Base.

Das aus Benzol gefällte schmierige Pikrat des 1-Methyl-homotryptamins kristallisiert nach dem Umlösen aus Wasser in orangeroten Nadeln vom Schmp. 176°.

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 51,80, H 4,59. Gef. C 51,24, H 4,91.

1-Methyl-2-oxymethylindol (XVII). 10 g 1-Methylindol-2-carbonsäure wurden im Extraktor zu einer Suspension von 2,2 g LAH in 250 ml Tetrahydrofuran extrahiert. Nachdem alle Säure gelöst worden war, haben wir die Reaktion unterbrochen, das Lösungsmittel abdestilliert und den Rückstand vorsichtig mit Wasser versetzt; nun wurde konz. Lauge zugegeben und mit Äther extrahiert. Der Abdampfrückstand ließ sich bei 0,05 Torr und 120° Luftbadtemp. destillieren, wobei das übergehende Öl sofort kristallin erstarrte. Aus Benzol umgelöst, schmilzt das 1-Methyl-2-oxymethylindol von 108 bis 110°. Ausbeute 86% d. Th.

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. C 74,50, H 6,88. Gef. C. 74,73, H 6,80.

Mono-o-toluidid der Bernsteinsäure. 1,7 g o-Toluidin und die molar entsprechende Menge Bernsteinsäureanhydrid ergaben beim Erhitzen in absol. benzol. Lösung nach 2 Stdn. beim Abkühlen 0,8 g des Toluidids, welches nach dem Umlösen aus Benzol mit sehr wenig Alkohol den Schmp. 152 bis 153° zeigt.

$C_{12}H_{15}O_3N$. Ber. C 63,75, H 6,32. Gef. C 64,03, H 6,55.

o-Toluidid der Succinamidsäure (XVIII). 0,8 g des obigen Toluidids wurden mit äther. Diazomethanlösung bis zum Verbleib der Gelbfärbung versetzt; das gesamte Säureamid ging hierbei in Lösung. Nach 2stünd. Stehen wurde das überschüssige Diazomethan mit einigen Tropfen Eisessig

zerstört, der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand mit 20 ml konz. Ammoniak versetzt. Das Öl ging alsbald in Lösung, worauf nach kurzer Zeit 0,4 g des in Blättchen kristallisierenden Amids XVIII ausfielen. Nach dem Umlösen aus Benzol mit wenig Aceton schmolz die Verbindung von 185 bis 186°.

$C_{12}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 64,06, H 6,84. Gef. C 63,89, H 6,56.

Das auf einem anderen Weg bereits erhaltene o-Toluidid der Succinamidsäure (XVIII) wurde mit dem Schmp. 160° beschrieben[18]. Bei der Nacharbeitung dieser Angaben erhielten wir jedoch gleichfalls das Toluidid Schmp. 185—86°, das im Gemisch mit unserem Toluidid keine Schmelzpunkts-Depression zeigte. *G. v. Bechi* dürfte verunreinigte Produkte in Händen gehabt haben, da wir auch den Schmp. des N-o-Tolyl-succinimids bei 98—99° fanden; in der Literatur scheint hiefür der Schmp. 75° auf.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

[18] Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 320 (1879).

Zur Synthese von Echinochrom-Homologen.

III. Synthese des 2-Oxy-3-äthyl-5-methoxy-naphthochinons-(1,4) und des 2-Oxy-3-äthyl-7-methoxy-naphthochinons-(1,4).

Von

O. Brunner, E. Müllner und Gertraud Weinwurm.

Aus dem Institut für Chemie der Hochschule für Bodenkultur in Wien.

(Eingelangt am 21. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 30. Okt. 1952.)

In vorangegangenen Mitteilungen[1] wurde ein Weg beschrieben, der die eindeutige Synthese auch von solchen Echinochrom-Homologen gestattet, welche im Benzolkern eine asymmetrische Verteilung der Substituenten aufweisen. Was uns an dieser Synthese nicht voll befriedigte, war der Umstand, daß sie einzelne Zwischenstufen umfaßte, deren Ausbeuten nicht über 30 bis 40% d. Th. gesteigert werden konnten. Wir waren daher in der Folge bemüht, den Arbeitsgang so abzuändern, daß bei vereinfachter Arbeitsweise eine in den einzelnen Stufen ausbeutemäßig durchwegs gut verlaufende Reaktionsfolge resultieren sollte.

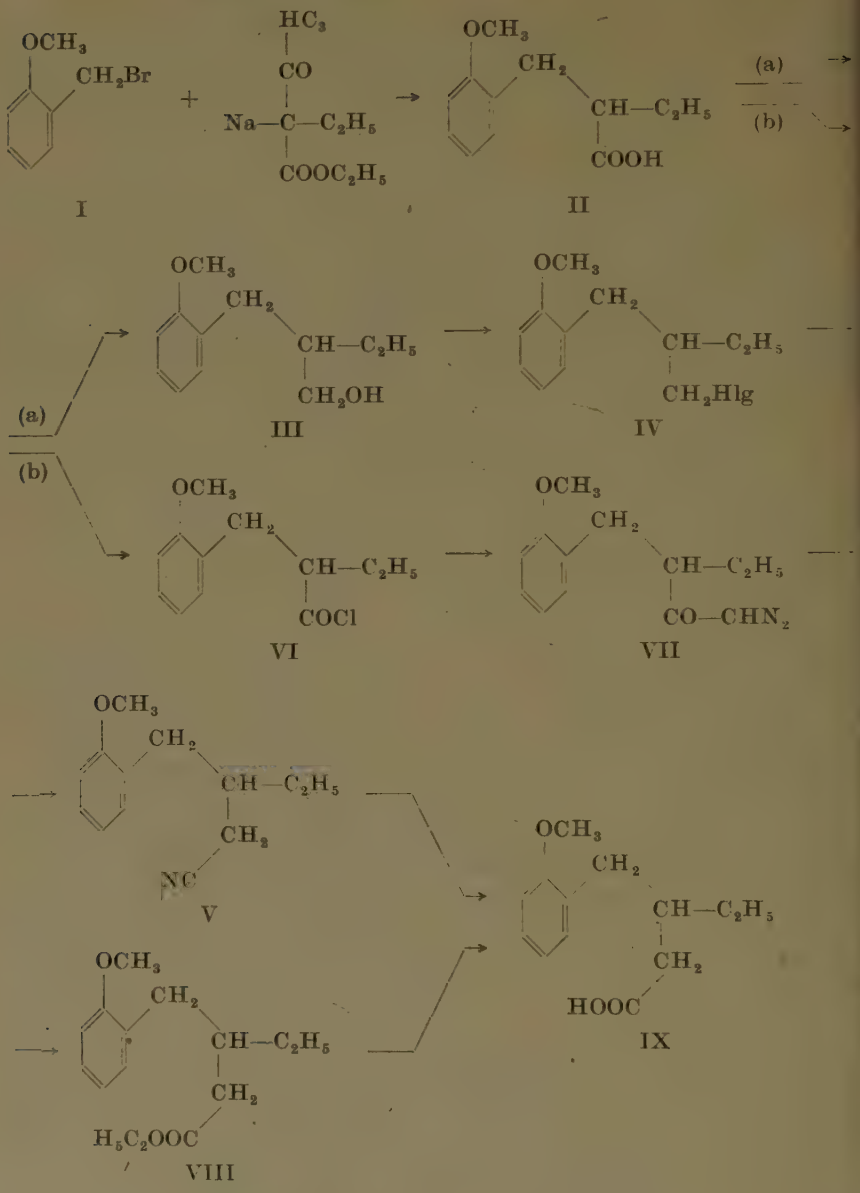
Dieses Ziel wurde nach mehreren vergeblichen Versuchen auch tatsächlich auf dem folgenden Wege erreicht, der am Beispiel der Darstellung des *2-Oxy-3-äthyl-5-methoxy-naphthochinons-(1,4)* geschildert werden soll:

o-Methoxy-benzylbromid (I) wurde mit *Natrium-äthyl-acetessigester* kondensiert und so die *α-[2-Methoxy-benzyl]-buttersäure* (II) in 73,5%iger Ausbeute erhalten. Diese Säure kristallisierte und schmolz bei 72°; sie war bereits von *W. H. Perkin*[2] durch Reduktion der o-Methoxy-α-äthyl-zimtsäure erhalten und als dickes Öl beschrieben worden.

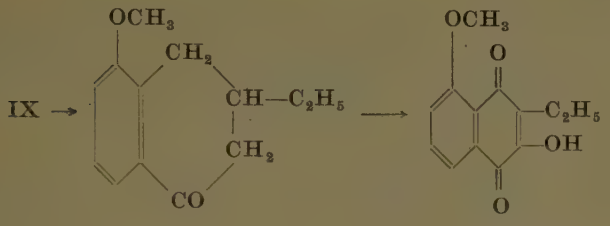
Die *α-[2-Methoxy-benzyl]-buttersäure* (II) wurde nun auf zwei verschiedenen Wegen in die *β-[2-Methoxy-benzyl]-valeriansäure* (IX) übergeführt:

a) Durch Reduktion der Säure mit Lithiumaluminiumhydrid wurde

[1] *O. Brunner* und *E. Singule*, Mh. Chem. **77**, 251 (1946); **79**, 81 (1947).
[2] J. chem. Soc. London **39**, 438 (1881).



das *2-[2-Methoxy-benzyl]-butanol-(1)* (III) in 90%iger Ausbeute erhalten, das mit Thionylchlorid in das *2-[2-Methoxy-benzyl]-butylchlorid* (IV) und nach Austausch von Chlor gegen Jod durch Umsetzung mit Kaliumcyanid in das *β-[2-Methoxy-benzyl]-valeronitril* (V) umgewandelt wurde.



X XI

Letzteres ergab bei der Verseifung die *β-[2-Methoxy-benzyl]-valeriansäure* (IX) in einer Ausbeute von 75% d. Th., bezogen auf das Chlorid.

b) Der zweite Weg führte von der Säure (II) über das *Säurechlorid* (VI) durch Umsetzung mit Diazomethan zum *Diazoketon* (VII), das mit Silberoxyd in alkohol. Lösung behandelt, den *β-[2-Methoxy-benzyl]-valeriansäureäthylester* (VIII) und nach dessen Verseifung die *β-[2-Methoxy-benzyl]-valeriansäure* (IX) ergab. Die Ausbeute bei dieser Reaktionsfolge betrug 41% d. Th., bezogen auf die Ausgangssäure (II).

Die so gewonnene *β-[2-Methoxy-benzyl]-valeriansäure* (IX), deren Darstellung von uns auch auf einem gänzlich anderen Wege, nämlich durch *Reformatzky*-Kondensation von *2-Methoxybenzyl-äthyl-keton* mit *Bromessigester* und katalytische Hydrierung der resultierenden Säure durchgeführt worden war, wurde nunmehr nach Überführung in das Säurechlorid mittels *Zinntetrachlorid* zum *3-Äthyl-5-methoxy-tetralon-(1)* (X) cyclisiert.

Die Umsetzung des Tetralons mit p-Nitrosodimethylanilin zum entsprechenden *Azomethin* und hydrolytische Aufspaltung des letzteren ergab schließlich das *2-Oxy-3-äthyl-5-methoxy-naphthochinon-(1,4)* (XI), das nach chromatographischer Reinigung und Sublimation im Vakuum in zitronengelben Nadeln vom Schmp. 166° gewonnen wurde.

In analoger Weise wurde auch ausgehend vom *Anisylbromid* durch Kondensation desselben mit Natriumäthyl-acetessigester die *α-[4-Methoxy-benzyl]-buttersäure* erhalten, die bereits von *G. Lévy*[3], der sie durch Umsetzung von Anisylchlorid mit Äthylmalonester darstellte, beschrieben wurde. Diese Säure wurde mit Lithiumaluminiumhydrid in 94%iger Ausbeute zum *2-[4-Methoxy-benzyl]-butanol-(1)* reduziert und dieses mit Thionylchlorid in einer Ausbeute von 90,5% in das *2-[4-Methoxy-benzyl]-butylchlorid* umgewandelt.

Nach Umsetzung zum *β-[4-Methoxy-benzyl]-valeronitril* und anschließender Verseifung desselben resultierte die *β-[4-Methoxy-benzyl]-valeriansäure*. Die Ausbeute bei dieser Reaktionsfolge betrug, auf das eingesetzte Chlorid bezogen, 76% d. Th.

---

[3] C. R. Acad. Sci. Paris **202**, 1679 (1936).

Diese Säure, die wir auch durch katalytische Hydrierung der durch Kondensation von *p-Methoxybenzyl-äthyl-keton* mit *Bromessigester* dargestellten *γ-[4-Methoxy-phenyl]-β-äthyl-crotonsäure* gewonnen hatten, wurde nunmehr in 96%iger Ausbeute zum *3-Äthyl-7-methoxy-tetralon-(1)* cyclisiert.

Die Umsetzung der letztgenannten Verbindung mit p-Nitrosodimethylanilin ergab schließlich über das entsprechende *Azomethin* das *2-Oxy-3-äthyl-7-methoxy-naphthochinon-(1,4)*. Diese Substanz kristallisierte in orangegelben Nadeln und schmolz nach chromatographischer Reinigung und Vakuumsublimation bei 162°.

Experimenteller Teil.

α-[2-Methoxy-benzyl]-buttersäure (II).

Die Darstellung des benötigten *o-Methoxy-benzylbromids* nahm ihren Ausgang vom *o-Methoxy-benzaldehyd*, den wir mit 90%iger Ausbeute in Anlehnung an die Methode von *D. Davidson* und *M. T. Bogert*[4] in den *o-Methoxy-benzylalkohol* überführten:

In einen mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurden 27,2 g *o-Methoxy-benzaldehyd*, 40 ml Methanol und 20 ml 40%ige Formalinlösung eingebracht, auf 65° erhitzt und sodann unter kräftiger Wasserkühlung eine Lösung von 24 g NaOH in 24 ml Wasser rasch zugesetzt, so daß die Temp. auf 65 bis 75° gehalten werden konnte. Das Reaktionsgemisch wurde dann 40 Min. auf 70°, anschließend durch 20 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wurde mit 60 ml Wasser verdünnt, die Ölschicht abgehoben, die wäßr. Schicht 4mal mit Benzol ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. $Sdp._{12}$ 125°. Ausbeute 24,8 g, das ist 90% d. Th.

Die Überführung in das *o-Methoxy-benzylbromid* erfolgte durch Einleiten von HBr in die benzolische Lösung nach *E. Späth*[5]. $Sdp._{10}$ 115°. Ausbeute 28,9 g, das ist 80% d. Th.

In 50 ml absol. Äthanol wurden 2,86 g Na gelöst, mit 19,65 g Äthylacetessigester umgesetzt und sodann unter Rühren 26,5 g o-Methoxy-benzylbromid zugetropft. Nach 12stünd. Kochen unter Rückflußkühlung wurde das Äthanol abdestilliert, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde 8 Stdn. mit alkohol. Kalilauge (16,5 g KOH, 100 ml Äthanol) gekocht und in üblicher Weise aufgearbeitet. Das Rohprodukt erstarrte sofort und wurde im Vak. destilliert. $Sdp._{12}$ 180°. Schmp. 71,5 bis 72°. Ausbeute 19 g, das ist 73,5% d. Th.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69,23,, H 7,69. Gef. C 69,20, H 7,66.

2-[2-Methoxy-benzyl]-butanol-(1) (III).

3,52 g $LiAlH_4$ wurden in 135 ml Äther gelöst und mit einer äther. Lösung der vorstehend beschriebenen Säure (15,4 g) tropfenweise versetzt, so daß die Ätherlösung in gelindem Sieden blieb. 15 Min. nach beendeter Zugabe der Säure wurde unter fortgesetztem Rühren und Kühlen Wasser und schließlich 10%ige Schwefelsäure bis zur klaren Lösung zugefügt. Nach

[4] J. Amer. chem. Soc. **57**, 905 (1935).
[5] Mh. Chem. **34**, 1996 (1913).

Trennung der Schichten wurde die wäßr. Schicht noch ausgeäthert, die vereinigten Ätherlösungen mit verd. Lauge gewaschen und getrocknet. Farbloses Öl. $Sdp._{12}$ 150°. Ausbeute 13 g, das ist 90% d. Th.

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74,18, H 9,34. Gef. C 74,10, H 9,23.

2-[2-Methoxy-benzyl]-butylchlorid (IV).

Zu einer Mischung von 10,6 g *2-[2-Methoxy-benzyl]-butanol* und 7 g Dimethylanilin wurden unter Rühren und Kühlung des Kolbens mit fließendem Wasser 7,1 g Thionylchlorid zugetropft. Anschließend wurde 4 Stdn. auf 80°, dann kurze Zeit auf 115° erhitzt. Dann wurde mit Wasser aufgenommen, ausgeäthert, die Ätherlösung mit verd. Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen. Farbloses Öl. $Sdp._{15}$ 145°. Ausbeute 10,5 g, das ist 90,5% d. Th.

$C_{12}H_{17}OCl$. Ber. Cl 16,66. Gef. Cl 16,55.

β-[2-Methoxy-benzyl]-valeriansäure (IX).

9,5 g Chlorid wurden mit einer Lösung von 19,7 g trockenem Natriumjodid in 75 ml absol. Alkohol 12 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Nach Entfernen des Alkohols wurde das rohe Jodid in Äther aufgenommen, getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels unmittelbar mit einer Lösung von 9,5 g NaCN in 9,5 ml Wasser und 95 ml n-Propanol 20 Stdn. am Wasserbad gekocht. Sodann wurden Wasser und Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Äther aufgenommen.

Das Rohnitril wurde ohne weitere Reinigung mit 5 g KOH in 20 ml n-Propanol unter Zusatz von 6,5 ml Wasser durch 150stünd. Kochen verseift. $Sdp._{10}$ 190°. Ausbeute 7 g, das ist 75% d. Th. (bezogen auf Chlorid).

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70,24, H 8,16. Gef. C 69,93, H 8,00.

Darstellung der β-[2-Methoxy-benzyl]-valeriansäure über das Diazoketon (VI bis IX).

3,4 g β-[2-Methoxy-benzyl]-buttersäure wurden in üblicher Weise mittels Thionylchlorid in das *β-[2-Methoxy-benzyl]-buttersäurechlorid* (VI) übergeführt. $Sdp._{12}$ 150°.

Zu einer äther. Lösung von 2,1 g Diazomethan wurde die äther. Lösung des Säurechlorids langsam und unter Schütteln bei Zimmertemp. zugetropft und nach Aufhören der N_2-Entwicklung einige Stdn. stehengelassen. Nach Entfernen des Äthers im Vak. resultierten 3,5 g rohes *Diazoketon* (VII).

Das rohe Diazoketon wurde in 55 ml Äthanol gelöst und bei einer Temp. von 60° mit einer Aufschlämmung von Silberoxyd in Alkohol (aus 3,7 ml einer 10%igen Silbernitratlösung durch Fällen mit Natronlauge, Waschen mit Wasser und Verrühren mit 7,5 ml Alkohol frisch bereitet) allmählich versetzt. Es trat sofort Stickstoffentwicklung und Bildung eines Silberspiegels ein. Anschließend wurde 1 Std. unter Rückflußkühlung gekocht, sodann Tierkohle zugesetzt und filtriert.

Nach Abdestillieren des Alkohols hinterblieben 3 g (das ist 73,5% d. Th.) roher *β-[2-Methoxy-benzyl]-valeriansäure-äthylester* (VIII), welcher durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. $Sdp._{12}$ 155°.

$C_{15}H_{22}O_3$. Ber. C 71,96, H 8,85. Gef. C 71,76, H 8,76.

1,9 g des obigen Esters wurden mit alkohol. Kalilauge verseift und die so gewonnene *β-[2-Methoxy-benzyl]-valeriansäure* durch Vakuumdestillation gereinigt. $Sdp._{10}$ 190°. Ausbeute 1,5 g, das ist 89% d. Th.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70,24, H 8,16. Gef. C 70,07, H 8,00.

o-Methoxybenzyl-äthyl-keton.

12,5 g frisch destilliertes *Äthyljodid*, 2,5 g Essigester, 10,4 g verkupfertes Zink (6 bis 7% Cu) und 5,6 g Toluol wurden unter Rückflußkühlung erhitzt und durch Zugabe eines Körnchens Jod zur Reaktion gebracht. Die Badtemp. wurde dann durch etwa 100 Min. auf 110° gesteigert.

11,2 g *o-Methoxyphenyl-acetylchlorid* wurden in 30 ml Toluol gelöst und die vorstehende Lösung unter Eis-Kochsalz-Kühlung zugetropft. Nach üblicher Aufarbeitung resultierten 4,7 g *o-Methoxybenzyl-äthyl-keton*, das ist 41,6% d. Th. $Sdp._{10}$ 135 bis 136°.

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,12, H 7,92, OCH_3 17,41.

Gef. C 74,37, H 7,76, OCH_3 17,70.

γ-(2-Methoxyphenyl)-β-äthyl-crotonsäure.

2,6 g verkupfertes Zink wurden mit trockenem Benzol überschichtet und eine Mischung von *4,2 g o-Methoxybenzyl-äthyl-keton* und 4,2 g *Bromessigsäuremethylester* in Benzol zufließen gelassen. Das erwärmte Gemisch wurde durch Jod zur Reaktion gebracht, 4 Stdn. im Sieden erhalten und dann aufgearbeitet. Der so gewonnene *γ-(2-Methoxyphenyl)-β-äthyl-crotonsäure-methylester* ($Sdp._{16}$ 170 bis 180°) wurde mit Kalilauge verseift. Farbloses Öl. $Sdp._{16}$ 190 bis 192°. Ausbeute 2,6 g, das ist 50% d. Th.

$C_{13}H_{16}O_3$. Ber. C 70,88, H 7,32, OCH_3 14,09.

Gef. C 70,73, H 7,20, OCH_3 14,28.

Katalytische Hydrierung zur β-(2-Methoxybenzyl)-valeriansäure.

1,5 g vorstehender Säure wurden mit 1 g Platinoxyd-Katalysator in Eisessiglösung hydriert. $Sdp._{11}$ 155 bis 160°.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70,24, H 8,16, OCH_3 13,96.

Gef. C 69,82, H 8,26, OCH_3 14,30.

3-Äthyl-5-methoxy-tetralon-(1) (X).

1,5 g der vorstehend beschriebenen Säure wurden in 7,5 ml thiophenfreiem Benzol gelöst, bei einer Temp. von 5 bis 10° unter Rühren mit 1,42 g PCl_5 versetzt, kurz auf 50° erwärmt und sodann bei — 10° ein Gemisch von 1,23 ml $SnCl_4$ und 2 ml Benzol so zugetropft, daß die Temp. — 5° nicht überschritt. Das Reaktionsgemisch wurde *sofort* mit Eis-Salzsäure zersetzt und ausgeäthert, die Ätherlösung mit verd. HCl, $NaHCO_3$-Lösung und 5%iger KOH gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Farbloses Öl. $Sdp._{10}$ 145 bis 150°. Ausbeute 0,9 g, das ist 60% d. Th.

$C_{13}H_{16}O_2$. Ber. C 76,43, H 7,90. Gef. C 76,23, H 7,81.

2-Oxy-3-äthyl-5-methoxy-naphthochinon-(1,4) (XI).

0,8 g Tetralon wurden mit 1,2 g p-Nitroso-dimethylanilin in 35 ml Alkohol gelöst und nach Abkühlung auf 10° mit 1 ml einer 10%igen wäßr. Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stdn. bei 15° stehengelassen. Nach Zufügen von 15 ml 20%iger Schwefelsäure wurde 1 Std. gekocht, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherlösung wurde das Oxynaphthochinon durch 5%ige NaOH entzogen; nach Aufnehmen in Chloroform wurde auf schwach aktivem Aluminiumoxyd chromatographiert, mit Chloroform-Eisessig (10 : 1) eluiert und im Vak. (1 Torr, 100° Badtemp.) sublimiert. Zitronengelbe Kristalle. Schmp. 166°.

$C_{13}H_{12}O_4$. Ber. C 67,23, H 5,20. Gef. C 67,36, H 5,21.

α-[4-Methoxy-benzyl]-buttersäure.

Darstellung wie bei α-[2-Methoxy-benzyl]-buttersäure, ausgehend von *p-Methoxy-benzylbromid.* $Sdp._{0,05}$ 110 bis 115°. Ausbeute 77,5% d. Th.

2-[4-Methoxy-benzyl]-butanol-(1).

Analog wie 2-[2-Methoxy-benzyl]-butanol. Farbloses Öl, $Sdp._{15}$ 160°. Ausbeute 94% d. Th.

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74,18, H 9,34. Gef. C 74,29, H 9,20.

2-[4-Methoxy-benzyl]-butylchlorid.

11,65 g 2-[4-Methoxy-benzyl]-butanol-(1), 7,5 g Dimethylanilin und 7,5 g Thionylchlorid wurden wie beschrieben verarbeitet. Farbloses Öl. $Sdp._{10}$ 145°. Ausbeute 11,5 g, das ist 90,5% d. Th.

$C_{12}H_{17}OCl$. Ber. Cl 16,66. Gef. Cl 16,71.

β-[4-Methoxy-benzyl]-valeriansäure.

10 g der vorstehenden Verbindung wurden analog dem 2-Methoxy-Produkt über das Nitril zur *β-[4-Methoxy-benzyl]-valeriansäure* umgesetzt. Farbloses Öl. $Sdp._{10}$ 200°. Ausbeute 7,9 g, das ist 76% d. Th. (bezogen auf Chlorid).

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70,24, H 8,16. Gef. C 69,73, H 7,92.

γ-[4-Methoxy-phenyl]-β-äthyl-crotonsäure.

5 g *p-Methoxybenzyl-äthyl-keton* wurden mit 3,1 g Zink und 5 g Bromessigsäuremethylester in 40 ml Benzol umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Verseifung wurden 2,4 g *γ-[4-Methoxy-phenyl]-β-äthyl-crotonsäure* vom Sdp. 200° (17 Torr, Röhrchendestillation) erhalten, das ist 39,6% d. Th.

$C_{13}H_{16}O_3$. Ber. OCH_3 14,0. Gef. OCH_3 14,30.

1,7 g der ungesättigten Säure wurden mit Pd als Katalysator in üblicher Weise hydriert; sie ergaben in quantitativer Ausbeute die *β-[4-Methoxy-benzyl]-valeriansäure.*

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70,24, H 8,16, OCH_3 13,96.

Gef. C 70,12, H 8,11, OCH_3 13,91.

3-Äthyl-7-methoxy-tetralon-(1).

5,5 g Säure, gelöst in 25 ml Benzol, wurden bei 5 bis 10° mit 5,2 g PCl_5 unter Rühren versetzt und hierauf kurze Zeit auf 50° erwärmt. Zu der auf — 10° abgekühlten Lösung wurde dann ein Gemisch von 4,5 ml $SnCl_4$ und 4,5 ml Benzol so zugetropft, daß die Temp. zunächst — 5° nicht überstieg. Dann wurde die Temp. allmählich ansteigen gelassen und schließlich 50 Min. auf 50° erwärmt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bereits beschrieben. Farbloses Öl. $Sdp._{10}$ 175 bis 180°. Ausbeute 4,85 g, das ist 96% d. Th.

$C_{13}H_{15}O_2$. Ber. C 76,43, H 7,90. Gef. C 76,04, H 7,72.

2-Oxy-3-äthyl-7-methoxy-naphthochinon-(1,4).

Analog der beschriebenen isomeren Verbindung. Nach Vakuumsublimation (95°, 1 Torr) orangegelbe Kristalle. Schmp. 162°.

$C_{13}H_{12}O_4$. Ber. C 67,23, H 5,20. Gef. C 67,28, H 5,18.

Über die Umsetzung von α-Brom-β-methoxy-buttersäureester mit Natriummalonester.

Von

O. Brunner und **P. Hanke.**

Aus dem Institut für Chemie der Hochschule für Bodenkultur in Wien.

(Eingelangt am 21. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 30. Okt. 1952.)

Gelegentlich unserer synthetischen Arbeiten beabsichtigten wir, die 1'-Methoxy)-äthyl-bernsteinsäure darzustellen und brachten zu diesem Zwecke *den nach H. E. Carter und L. F. Ney*[1] *dargestellten α-Brom-β-methoxy-buttersäureäthylester* mit *Natriummalonester* zur Reaktion. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab in einer Ausbeute von 53% d. Th. einen unter 14 mm Druck bei 150 bis 152° siedenden *Tricarbonsäureester*, dessen Analyse jedoch überraschenderweise entgegen der erwarteten Bruttoformel $C_{14}H_{21}O_7$ eindeutig auf die Formel $C_{12}H_{18}O_6$ wies.

Bei der Verseifung dieses Esters mit alkoholischer Kalilauge (3 Mol) resultierte eine bei 151° schmelzende Verbindung $C_9H_{12}O_6$, deren Formel durch die Ergebnisse der Elementaranalyse, der Alkoxylbestimmung, der Bestimmung des Äquivalentgewichtes durch Titration mit Lauge und schließlich durch die Analyse des Bleisalzes sichergestellt wurde. Diese Verbindung enthielt zwei Carboxylgruppen; die Alkoxylgruppe konnte durch Umsetzung des bei der Aufspaltung mit Jodwasserstoffsäure gebildeten Alkyljodids mit Thioharnstoff und weiters mit Pikrinsäure[2] zu dem bei 188° schmelzenden Äthylthiuroniumpikrat als Äthoxygruppe identifiziert werden und mußte im Hinblick auf die Ausgangsstoffe in Form einer Carbäthoxygruppe vorliegen. Da die üblichen Reaktionen auf Doppelbindungen negativ ausfielen und solche mithin nicht vorhanden sein konnten, ergab sich zwangsläufig das Vorliegen eines Drei- oder Vierringsystems, von denen das erstere als das wahrscheinlichere angesehen werden konnte.

[1] *H. E. Carter* und *L. F. Ney*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1223 (1942).

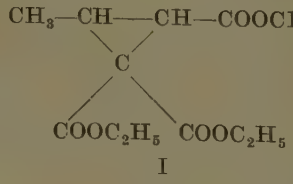
[2] Vgl. *L. Osterberger*, Dissertation Univ. Wien (1949).

Bei der Klärung der Frage kam uns die Tatsache zu Hilfe, daß seinerzeit *E. Hjelt*[3] bei der Umsetzung von α-Chlorcrotonsäureester mit Natriummalonester einen Tricarbonsäureester erhalten hatte, welcher erst nahezu 20 Jahre später von *E. Preisweck*[4] in seiner Konstitution als *3-Methyl-cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäuretriäthylester* erkannt worden war.

Die genannten Forscher berichten, daß dieser Tricarbonsäureester bei der Verseifung mit einem *geringen* Überschuß an Lauge einen *3-Methyl-cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure-monoäthylester* vom Schmp. 150° ergab, während bei Anwendung eines größeren Überschusses an Lauge die bei 185° schmelzende *3-Methyl-cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure* resultierte.

Auch der von uns erhaltene Tricarbonsäureester führte in gleicher Weise bei Anwendung der äquimolekularen Menge Lauge zu einem *Monoäthylester* vom Schmp. 151°, bei energischer Verseifung zu einer *Tricarbonsäure* vom Schmp. 185°. Es kann daher an der Identität der Tricarbonsäure und ihres Monoäthylesters mit den von *E. Hjelt* bzw. *E. Preisweck* erhaltenen Produkten nicht gezweifelt werden; bei der Kondensation des *α-Brom-β-methoxy-buttersäureesters* mit *Natriummalonester* mußte somit unter Abspaltung der Methoxygruppe ein Ester der *3-Methyl-cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure* gebildet worden sein.

Einer Aufklärung bedurfte nun nur noch die Tatsache, daß der von uns erhaltene Tricarbonsäureester $C_{12}H_{18}O_6$ gegenüber der Formel des 3-Methyl-cyclopropantricarbonsäure-triäthylesters einen Mindergehalt von CH_2 aufwies. Analysenwerte und Umsetzungsprodukte ließen keinen Zweifel übrig, daß in ihm ein *3-Methyl-cyclopropantricarbonsäure-monomethyl-diäthylester* vorlag. Er verdankte jedoch seine Entstehung bloß dem Umstande, daß bei der von *H. E. Carter* und *L. F. Ney* beschriebenen Darstellung des α-Brom-2-methoxy-buttersäureäthylesters durch Umsetzung von α,β-Dibrombuttersäureäthylester mit Natriummethylat in absolut-methanolischer Lösung, wie wir besonders deutlich auch am Beispiel des α,β-Dibrombuttersäureisopropylesters zeigen konnten, eine beträchtliche *Umesterung* eintritt, selbst wenn die Reaktionstemperatur bei — 5° gehalten wird. Tatsächlich geben die beiden Autoren für den von ihnen dargestellten Ester auch ein Siedeintervall von 90—100° (18 mm) an.

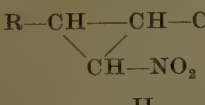


I

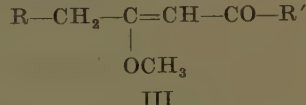
[3] *E. Hjelt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2833 (1884).
[4] *E. Preisweck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1085 (1903).

Diese Tatsache wie auch der Befund, daß bei der partiellen Verseifung des Tricarbonsäureesters ausschließlich nur ein Monoäthylester resultierte, weisen unserem Tricarbonsäureester die Formel eines *3-Methyl-cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediäthyl-2-carbonsäuremethylesters* (I) zu.

Im Zusammenhang mit der Bildung des Dreiringsystems möchten wir schließlich noch auf die Arbeiten von *L. I. Smith* und Mitarbeiter[5] hinweisen, welche umgekehrt bei der Reaktion zwischen Nitrocyclo-



II



III

propylketonen (II) und Natriumalkylaten als erstes isolierbares Reaktionsprodukt Enoläther der entsprechenden 1,3-Diketone (III) erhalten konnten.

Experimenteller Teil.

3-Methyl-cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediäthyl-2-carbonsäuremethylester (I).

Zu einer Lösung von 7,7 g Natrium in 200 ccm absol. Alkohol wurden 53,5 g Malonsäurediäthylester und danach 75 g α-Brom-β-methoxy-buttersäureester, der nach der Vorschrift von *H. E. Carter* und *L. F. Ney*[1] dargestellt worden war, gebracht, $^1/_2$ Std. im Ölbad zum Sieden erhitzt und sodann in üblicher Weise aufgearbeitet. Es wurden 80 g eines farblosen Öles erhalten, das bei 14 Torr zwischen 150 und 152° überging. Ausbeute 93% d. Th.

$C_{12}H_{18}O_6$. Ber. C 55,80, H 7,02, Alkoxyl[6] 36,05.
Gef. C 55,40, 55,34, H 7,11, 7,08, Alkoxyl[6] 35,90, 35,96.

3-Methyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-1-carbonsäureäthylester.

55 g (0,21 Mol) Tricarbonsäureester wurden in alkohol. Lösung mit 38 g KOH (0,68 Mol) 2 Stdn. am siedenden Wasserbad verseift. Sofort bei Zusatz der Lauge, besonders aber bei Beginn des Erwärmens, fiel das Kaliumsalz als weißer Niederschlag aus. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser bis zur Lösung versetzt, der Alkohol weitgehend abdestilliert, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieben 21 g des *Monoäthylesters*, die aus Wasser bzw. Äther-Petroläther umkristallisiert wurden. Aus Wasser große sechseckige Platten, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Petroläther. Schmp. 151°, bei etwa 170° Gasentwicklung.

$C_9H_{12}O_6$. Ber. C 50,00, H 5,60, Alkoxyl[6] 14,35,
Gef. C 49,87, 50,15, H 5,60, 5,63, Alkoxyl[6] 14,32, 14,33.

[5] *R. P. Kohler* und *L. I. Smith*, J. Amer. chem. Soc. **44**, 624 (1922). — *L. I. Smith* und *R. E. Kelly*, ibid. **74**, 3300 (1952).

[6] Als Methoxyl berechnet.

Durch fraktionierte Extraktion mit Äther im Extraktionsapparat wurden aus den Mutterlaugen noch weitere 2,5 g Monoäthylester vom Schmp. 151° sowie 16,5 g Tricarbonsäure von Schmp. 184° gewonnen.

Bleisalz. Die wäßr. Lösung des Monoäthylesters wurde mit Bleiacetatlösung versetzt, wobei sich ein breiiger weißer Niederschlag bildete, der bei weiterem Zusatz von Bleiacetat plötzlich in Lösung ging. Aus dieser Lösung wurde das Bleisalz mit Alkohol gefällt, mit verd. Alkohol gewaschen und getrocknet.

$C_9H_{10}O_6Pb$. Ber. Pb 49,13. Gef. Pb 48,63, 48,34.

3-Methyl-cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure.

19 g (0,074 Mol) Tricarbonsäureester wurden mit einer alkohol. Lösung von 24 g (0,43 Mol) KOH 3 Stdn. gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung resultierten 13,5 g *Tricarbonsäure*, das sind 97% d. Th. Schmp. (Vak.) 184 bis 185°.

In gleicher Weise konnte auch bei Anwendung eines großen Überschusses an Lauge der Monoäthylester verseift werden.

α-Brom-β-methoxybuttersäurechlorid.

Zu 1 Mol roher, sorgfältig getrockneter *α-Brom-β-methoxybuttersäure* wurde unter Erwärmen 1,2 Mol Thionylchlorid zugetropft, sodann 1 Std. am siedenden Wasserbad erhitzt und im Vak. fraktioniert. $Sdp._{12}$ 63 bis 64°. Ausbeute 83% d. Th.

$C_5H_8O_2ClBr$. Ber. Hlg. 53,55. Gef. Hlg. 53,76.

Crotonsäure-isopropylester.

86 g *Crotonsäure* (1 Mol) wurden mit 120 g *Isopropylalkohol* (2 Mol) bei Gegenwart von 10 ml konz. Schwefelsäure durch 10stünd. Kochen verestert. Es wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, über Calciumchlorid getrocknet und mehrmals unter Anwendung einer *Raschig*-Kolonne rektifiziert. Sdp. 145 bis 146,4°. Ausbeute 92 g, das ist 72% d. Th.

$C_7H_{12}O_2$. Ber. C 65,57, H 9,44. Gef. C 65,51, 65,55, H 9,52, 9,65.

α,β-Dibrom-buttersäure-isopropylester.

222,4 g Crotonsäureisopropylester (1,74 Mol) wurden unter Eis-Kochsalz-Kühlung und kräftiger Rührung langsam mit 278 g Brom (1,74 Mol) versetzt, so daß die Temp. zwischen — 5° und + 5° gehalten werden konnte. Das Reaktionsgemisch wurde im Vak. rektifiziert. $Sdp._{16}$ 108,5 bis 109°. Ausbeute 430 g, das ist 99,4% d. Th.

$C_7H_{12}O_2Br_2$. Ber. Br 55,51. Gef. Br. 55,47, 55,68.

α-Brom-β-methoxy-buttersäure-isopropylester.

429 g Dibrombuttersäure-isopropylester wurden unter lebhaftem Rühren und Eis-Kochsalz-Kühlung bei — 5° allmählich mit einer Natriummethylatlösung (43,5 g Na = 1,89 Mol, 750 ml absol. Methanol) innerhalb 1 Std. versetzt, 90 Min. weiter gerührt, wobei die Temp. auf 0° anstieg, und schließlich in ein Gemisch von 75 ml Salzsäure und 1750 g Eis + Wasser eingegossen. Die Esterschicht wurde abgehoben, die wäßr. Schicht ausgeäthert,

über Natriumsulfat getrocknet und im Vak. über eine *Raschig*-Kolonne fraktioniert. Sdp. I: 82 bis 85° (19 Torr) 42,6 g; II: 85 bis 88° (18 Torr) 77,2 g; III: 88 bis 96° (18 Torr) 109,0 g.

Über die Reduktion von Sulfosäurederivaten mit Bromwasserstoff.

(Kurze Mitteilung.)

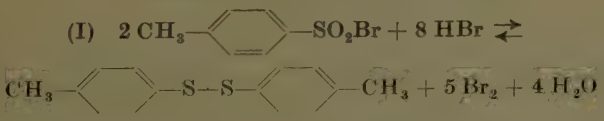
Von

D. Klamann und **G. Hofbauer.**

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

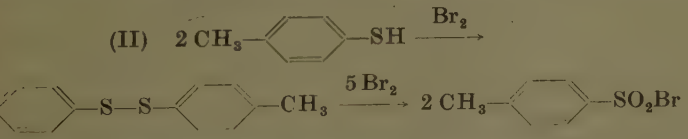
(Eingelangt am 16. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 30. Okt. 1952.)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Einwirkung von Säuren auf Sulfamide waren wir vor einiger Zeit gezwungen, die Reaktionsweise von Bromwasserstoff mit Sulfosäurederivaten zu studieren. Nach Arbeiten von *Ohle* und Mitarb.[1] soll bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Arylsulfohalogenide in Eisessiglösung glatte Reduktion zum entsprechenden Diaryldisulfid eintreten (I). Diese Reaktion erschien uns in der von *Ohle*[1] angegebenen Form zweifelhaft, da



(I) $2\,CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2Br + 8\,HBr \rightleftarrows CH_3{-}C_6H_4{-}S{-}S{-}C_6H_4{-}CH_3 + 5\,Br_2 + 4\,H_2O$

einerseits p-Thiokresol im gleichen Lösungsmittel durch Brom über das Disulfid zum Sulfobromid oxydiert werden kann (II) und der hierbei gebildete Bromwasserstoff offenbar nicht hindernd wirkt[2] und anderseits *K. Fries* und *G. Schürmann*[3] angeben, daß sich unter anderem Sulfochloride durch Bromwasserstoff „unter keinen Bedingungen"



(II) $2\,CH_3{-}C_6H_4{-}SH \xrightarrow{Br_2}$

$CH_3{-}C_6H_4{-}S{-}S{-}C_6H_4{-}CH_3 \xrightarrow{5\,Br_2} 2\,CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2Br$

reduzieren ließen. Da aber eine eindeutige Klärung dieser Frage für unsere Untersuchungen über Sulfamide notwendig war, haben wir das

[1] *H. Ohle, H. Friedeberg* und *G. Haeseler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2311 (1936). — *H. Ohle* und *G. Haeseler*, ebenda **69**, 2324 (1936).

[2] *Th. Zincke* und *W. Frohneberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2722 (1909); **43**, 837 (1910).

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1195 (1914).

Verhalten von Sulfohalogeniden in Gegenwart von Bromwasserstoff studiert[4].

Tatsächlich ließ sich z. B. p-Toluolsulfochlorid bei normaler Temperatur durch Bromwasserstoff allein nicht reduzieren. Erst bei Anwesenheit eines Akzeptors für das gemäß Gl. I entstehende Brom verlief die Reduktion nicht nur bei Raumtemperatur in Abwesenheit von Wasser, sondern auch mit wäßriger Bromwasserstoffsäure in der Siedehitze glatt bis zum Di-p-tolyldisulfid. Als Bromakzeptor verwendeten wir im Hinblick auf unsere Untersuchungen über Sulfamide N-Monoäthylanilin, das hierbei in p-Brom-N-äthylanilin übergeführt wurde. Ebenso konnte aber z. B. auch Phenol benutzt werden, das in die entsprechenden Bromphenole überging.

Durch diese Versuche wurde nachgewiesen, daß bei der Reduktion von Sulfohalogeniden mit Bromwasserstoff ein Gleichgewicht herrscht (I), das unter normalen Bedingungen weitgehend auf der Seite des Sulfohalogenids liegt und erst durch Entfernen des Broms in Richtung auf das Disulfid verschoben wird. Durch dieses Ergebnis werden die Annahme von *Ohle* und Mitarb.[1] richtiggestellt und die Angaben von *Fries* und *Schürmann*[3] dahingehend ergänzt, daß die Reduktion von Sulfochloriden mit Bromwasserstoff durch Zugabe von Bromakzeptoren ermöglicht wird. Auch Natriumsulfit dürfte weitgehend in dieser Weise wirken[4].

Experimenteller Teil.

3 g p-Toluolsulfochlorid wurden in 10 ccm einer 32%igen Lösung von HBr in Eisessig gelöst und 32 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Die nach Zusatz von Wasser ausgefallenen Kristalle wurden in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. 2,9 g p-Toluolsulfochlorid (Schmp. 69°) wurden wiedergewonnen. Die qualitative Prüfung auf Disulfid fiel negativ aus.

3,8 g N-Monoäthylanilin wurden zu 19 ccm der HBr-Eisessiglösung hinzugefügt und dann 3 g p-Toluolsulfochlorid zugesetzt. Nach 25stündigem Stehen wie oben wurde analog aufgearbeitet. In den gewonnenen Kristallen wurde nach der Methode von *Drahowzal-Klamann*[5] mit wasserhaltigem Pyridin der Sulfochloridgehalt bestimmt, in gleicher Weise danach das

[4] Die Reduktion von Sulfochloriden mit Bromwasserstoff in Gegenwart von Natriumsulfit (*F. Challenger, S. A. Miller* und *G. M. Gibson*, J. chem. Soc. London **1948**, 769) konnten wir für unsere Untersuchungen nicht als Beweis heranziehen, da bekannt ist, daß Sulfochloride durch Natriumsulfit zur Sulfinsäure reduziert werden. [*C. W. Blomstrand*, Ber. dtsch. chem. Ges. **3**, 957 (1870). — *H. Limpricht*, ebenda **25**, 75 (1892)]. Es war daher zunächst nicht zu entscheiden, ob der Bromwasserstoff in diesem Falle erst sekundär auf die durch Einwirkung des Sulfits primär gebildete Sulfinsäure reduzierend wirkt[3] oder ob das Sulfit nur als Bromacceptor dient.

[5] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 470 (1951). — *D. Klamann* und *F. Drahowzal*, ebenda **83**, 468 (1952). — *D. Klamann*, ebenda **83**, 719 (1952).

Sulfochlorid in der Gesamtmenge verseift und so das Di-p-tolyldisulfid rein gewonnen: 0,8 g (Schmp. 46°; 41,5% d. Th.). 52,4% des Sulfochlorids lagen unverändert vor. 21,2% des Äthylanilins waren in p-Brom-N-äthylanilin übergeführt worden. (Sdp.$_{11}$: 135 bis 136°; n_D^{20}: 1,5958; Schmp. 12°.)

$C_8H_{10}NBr$ (M = 200,08). Ber. Br 39,94. Gef. Br 39,84.

7,3 g N-Monoäthylanilin wurden in 30 ccm wäßr. HBr (47%) gelöst und nach Zugabe von 5,8 g p-Toluolsulfochlorid 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie oben. 1,4 g Di-p-tolyldisulfid (Schmp. 46°; 38% d. Th.). 59% des N-Äthylanilins wurden unverändert wiedergewonnen, während 29,6% als p-Brom-N-äthylanilin isoliert werden konnten.

Unter analogen Bedingungen wurde aus wäßr. HBr und N-Äthylanilin allein erwartungsgemäß kein Bromäthylanilin gebildet.

Nachtrag zu unserer Arbeit: Über das angebliche β-(2-Chinolyl)-äthylamin von R. Hupe und A. Schrammer.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Eiter und E. Mrazek.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Nov. 1952.)

Vor kurzer Zeit hatten wir[1] über die Konstitution eines Körpers berichtet, der von *R. Hupe* und *A. Schrammer*[2] bei der katalytischen Reduktion des Chinolyl-2-acetaldehyds erhalten und von diesen Autoren fälschlich als β-(2-Chinolyl)-äthylamin angesehen wurde. Nun haben *R. B. Woodward* und *Edmund C. Kornfeld*[3] in einer Publikation, welche leider erst jetzt zu unserer Kenntnis gelangte, gezeigt, daß bei der Einwirkung von Lauge auf Chinaldin-chloral und Oxydation des entstehenden Produktes infolge eines komplizierten Umlagerungsmechanismus nicht, wie *A. Einhorn*[4], *A. Einhorn* und *P. Sherman*[5], *W. Borsche* und *R. Manteuffel*[6], *R. Hupe* und *A. Schrammer*[2] angenommen hatten, Chinolyl-2-acetaldehyd, sondern 3-Acetyl-chinolin entsteht. Den eindeutigen Konstitutionsbeweis dieses 3-Acetyl-chinolins sehen wir allerdings in einer Synthese, die *B. K. Nandi*[7], ausgehend vom Chinolin-3-carbonsäureester, durchgeführt hat.

---

[1] Mh. Chem. **83**, 926 (1952).
[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **177**, 315 (1928).
[3] J. Amer. chem. Soc. **70**, 2508 (1948).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 904 (1886).
[5] Liebigs Ann. Chem. **287**, 38 (1895).
[6] Liebigs Ann. Chem. **526**, 22 (1936).
[7] J. Indian Inst. Sci., Sect. A **12**, 1 (1940).

Woodward und Mitarbeiter haben nun auf zwei Wegen, unter anderem bei der katalytischen Hydrierung des 3-Acetyl-chinolins, eine Verbindung vom Schmp. 174 bis 180° erhalten, welche die Bruttozusammensetzung $C_{11}H_{11}ON$ besitzt und die auch schon früher bei anderer Gelegenheit erhalten worden war. Diese Verbindung ist sicher identisch mit der von uns auf dem von *Hupe* und *Schrammer* angegebenen Weg erhaltenen Substanz vom Schmp. 182°; dies geht aus der Gleichheit des UV-Absorptionsspektrums, des Schmelzpunktes und sonstiger

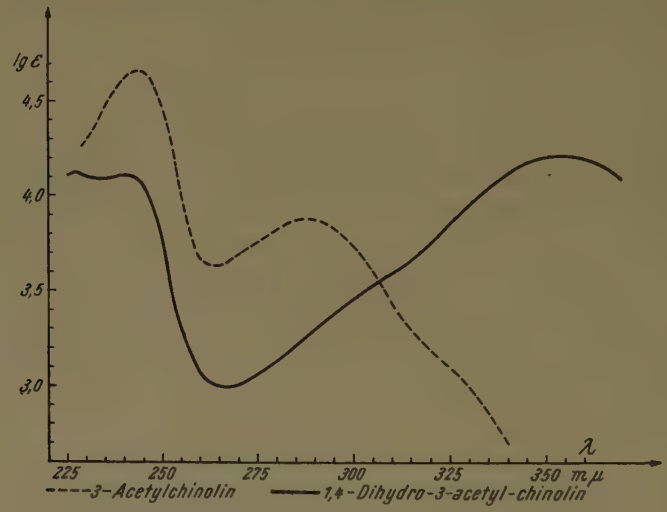
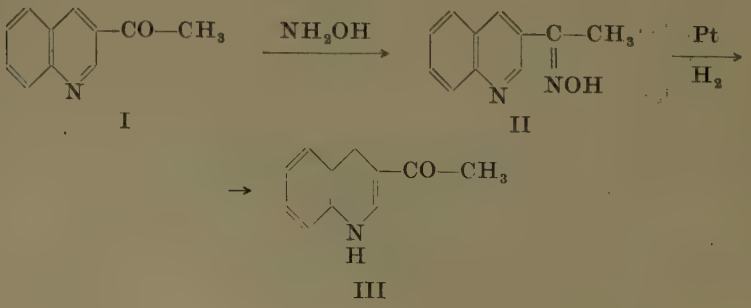


Abb. 1.

Charakteristika hervor. Wir müssen uns der Formulierung dieser Verbindung als 1,4-Dihydro-3-acetyl-chinolin (III) von *R. B. Woodward* und *E. C. Kornfeld* anschließen. Das von uns reduzierte Oxim (II) ist daher nicht das des Chinolyl-2-acetaldehyds, sondern das des 3-Acetyl-chinolins; die erhaltene Verbindung ist demnach 1,4-Dihydro-3-acetyl-chinolin (III).



Diese Verbindung zeigte merkwürdige Eigenschaften, die uns zur Aufstellung der alternativen Formeln als 1,2,3,4-Tetrahydro-furano-(3′,2′ : 2,3)-chinolin bzw. 1,4,4′,5′-Tetrahydro-furano-(3′,2′ : 2,3)-chinolin veranlaßten. Bei der C-Methylgruppenbestimmung des 1,4-Dihydro-3-acetyl-chinolins (III) als auch des 3-Acetyl-chinolins (I) nach *Kuhn-Roth* konnte auch nicht spurenweise Essigsäure bestimmt werden. Aus der Tatsache, daß 1,4-Dihydro-3-acetyl-chinolin (III) im UV-Spektrum keine Carbonylbande zeigt und mit p-Nitrophenylhydrazin in 30%iger Essigsäure selbst bei längerem Erhitzen kein Hydrazon bildete, während die Carbonylgruppe im Keton (I) sehr wohl nachweisbar ist, haben wir die Gegenwart einer Gruppe —CO—CH_3 in der Verbindung (III) für unwahrscheinlich gehalten.

Schließlich sei eine soeben erschienene Arbeit von *Reuben G. Jones*[8] über die Darstellung des 2-β-Aminoäthylchinolins erwähnt, in welcher der Autor die Vermutung ausspricht, daß die von *R. Hupe* und *A. Schrammer* bei der Reduktion des 3-Acetyl-chinolin-ketoxims (II) erhaltene Verbindung das 3-Chinolyl-α-äthylamin sei; nach unseren Untersuchungen trifft diese Vermutung nicht zu.

Zur Reduktion von As(V) und Sb(V) mit S oder S-haltigen Verbindungen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. Konopik und J. Zwiauer.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Nov. 1952.)

1. Reduktion mit Schwefel.

Im folgenden wird über eine Methode berichtet, die sich bei uns seit längerem gut bewährt hat und die für As(V) von *N. Konopik* und für Sb(V) von *J. Zwiauer* aufgefunden bzw. ausgearbeitet worden ist. Danach lassen sich As(V) und Sb(V) *durch Abrauchen mit Schwefelblüte und konz.* H_2SO_4 *quantitativ* zur 3wertigen Stufe reduzieren, die dann in üblicher Weise, z. B. mit $KMnO_4$, maßanalytisch bestimmt werden kann.

Ausgegangen sind wir von der Tatsache, daß in Lösungen von *Schlippe*schem Salz (bzw. des analogen Thioarsenats) nach Ansäuern

[8] J. Amer. chem. Soc. 74, 4207 (1952).

und Abrauchen mit H_2SO_4 stets das *gesamte* Sb bzw. As *3wertig* vorliegt. Neuerdings[1] wurde allerdings auch in Lösungen von *Schlippe*schem Salz *3wertiges Sb* nachgewiesen; ähnliches kann für Thioarsenat angenommen werden. Beim Ansäuern solcher Lösungen mit H_2SO_4 fällt vorwiegend $Sb_2S_3 + S$ (bzw. $As_2S_3 + S$) und — wenn überhaupt — nur wenig Pentasulfid aus. Letzteres wird dann von dem nach

$$S + 2\,H_2SO_4 = 3\,SO_2 + 2\,H_2O \qquad (1)$$

entstehenden SO_2 ebenfalls zur 3wertigen Stufe reduziert. Das System Schwefel + konz. H_2SO_4 stellt somit eine SO_2-Quelle dar, dessen *langsame* SO_2-Abgabe für die Reduktion sehr vorteilhaft ist.

SO_2 wird seit längerem als Reduktionsmittel für As(V) und Sb(V) mit wechselndem Erfolg verwendet[2]. Eigene Versuche konnten auch hier zur Aufklärung beitragen. So lassen sich in *konzentriert* schwefelsaurer Lösung weder $Sb_2O_5 \cdot$ Hydrat noch Sb_2O_4 (das auch gelöst als $Sb^{III}Sb^{V}O_4$ vorliegt[3]) durch mehrmalige Zugabe von $NaHSO_3$ und anschließendes Erwärmen quantitativ reduzieren; offenbar verflüchtigt sich hier SO_2 zu rasch. Auch Einengen mit gesätt., wäßriger SO_2-Lösung am Wasserbad erwies sich als nicht genügend wirksam oder ergab Überwerte. Versetzt man dagegen eine *verdünnte* schwefelsaure Lösung von $Sb_2O_5 \cdot$Hydrat oder Sb_2O_4 mit $NaHSO_3$ in mehreren Anteilen und dampft bis zur Bildung weißer Nebel ab, so erhält man ausgezeichnete Resultate, weil einerseits das gebildete SO_2 länger einwirken kann, anderseits praktisch alles SO_2 aus der Lösung entfernt wird. As(V), das wesentlich schwerer reduzierbar ist als Sb(V), läßt sich allerdings auch auf diese Weise nicht immer quantitativ reduzieren.

Die Reduktion von As(V) und Sb(V) mit Schwefel in konz. schwefelsaurer Lösung ist, wie wir erst dem uns vor kurzem zugänglichen Band Sb des Handbuches der analytischen Chemie[4] entnehmen konnten, nicht neu. Um so erstaunlicher erscheint es, daß nirgends — auch nicht von *Scherrer* und *Stief* selbst — auf die besonderen Vorzüge dieser Methode hingewiesen wird. Die Reduktion ist nicht nur quantitativ und relativ rasch, man braucht auch, wenn keine Destillation folgt, nicht allen S abzudampfen, da geringe Mengen die anschließende Titration in keiner Weise stören (vgl. Tabelle 1; von der Flüssigkeitsoberfläche muß allerdings aller S verflüchtigt werden). Die zuzugebende S-*Menge* richtet

[1] *E. Werner* und *N. Konopik*, Mh. Chem. **83**, 1385 (1952).

[2] Vgl. Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Bd. a γ, S. 57, 69, 122, 219, 438f. Berlin. 1951.

[3] *N. Konopik* und *J. Zwiauer*, Mh. Chem. **83**, 189 (1952).

[4] Für die freundliche, leihweise Überlassung sind wir Frau Dr. *Karl-Kroupa* sehr zu Dank verpflichtet. — *J. A. Scherrer*, J. Res. nat. Bur. Standards **21**, 95 (1938). — Siehe auch Anm. 2, S. 471/472 sowie S. 294/295 [*F. A. Stief*, Ind. Engng. Chem. **7**, 211 (1915)].

sich nach der vorhandenen As- bzw. Sb-Menge; als Richtlinie kann gelten, daß je Grammatom As bzw. Sb *fünf* Grammatome eingesetzt werden. Der Zusatz hängt außerdem von der verwendeten Heizquelle ab. Man stellt am besten durch einen Test jene S-Menge fest, die einerseits eine quantitative Reduktion gewährleistet, anderseits klein genug ist, um unnötig langes Verdampfen von S zu vermeiden. Tabelle 1 enthält einige Beleganalysen, an die sich eine genaue Arbeitsvorschrift anschließt.

Tabelle 1.

Verwendet wurde $Na_2HAsO_4 \cdot 7\,H_2O$, ein p. a.-Präparat der Fa. Mallinckrodt.

mg As(V)/10 ml eingesetzt	g S	ml H_2SO_4 konz.	g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$	mg As gefund.	absol. Fehl. [mg]	relat. Fehl. [%]	Bemerkungen
11,65	0,1	10	—	11,66	+0,01	+0,09	durch reduktive Destillation amp.[5] gef.: 11,66 mg
11,65	0,05	10	—	11,66	+0,01	+0,09	
11,65	0,04	4	—	11,66	+0,01	+0,09	
11,65	—	10	0,3	11,66	+0,01	+0,09	
29,25	0,1	4	—	29,27	+0,02	+0,07	Spur S da
29,25	0,04	4	—	29,25	0	0	
29,25	—	4	0,4	29,23	−0,02	−0,07	
29,39	0,04	3	—	29,33	−0,06	−0,20	S ganz verflüchtigt
29,39	—	8	0,5	29,41	+0,02	+0,07	
29,39	0,04	3	—	29,33	−0,06	−0,20	Spur S noch da
29,39	—	8	0,5	29,41	+0,02	+0,07	
29,64	0,05	4	—	29,63	−0,01	−0,03	S ganz verflüchtigt
29,64	0,05	4	—	29,59	−0,05	−0,17	
29,64	0,05	4	—	29,59	−0,05	−0,17	Spur S da
29,64	—	10	0,5	29,65	+0,01	+0,03	S ganz weg

Sb(III)-freies $Sb_2O_5 \cdot$ Hydrat (Präparat *Schering-Kahlbaum*) wurde als Sulfid gefällt, mit H_2SO_4 abgeraucht und mit 0,1 n $KMnO_4$ bestimmt: 71,0% Sb_2O_5, das sind 53,5% Sb (Mittelwert aus 3 Bestimmungen). Die Reduktion mit S + konz. H_2SO_4 sowie Titration mit $KMnO_4$ ergab: 53,6%; Diff. + 0,1, das sind + 0,19% relativ. — Sb_2O_4 (eigenes Präparat[3]) ergab, nach 3 verschiedenen Methoden bestimmt (vgl. Anm. 3), praktisch 100% Sb_2O_4, das sind 79,25% Sb. Bei der Reduktion mit S + konz. H_2SO_4 wurden mit Permanganat 79,3% gefunden, das sind + 0,06% relativ.

Analysenvorschrift. Die feste oder bereits in Lösung befindliche Probe wird in einem 100- bis 250-ml-Titrierkolben mit 4 bis 10 ml konz. H_2SO_4 und dem Fünffachen der dem etwaigen As(Sb)-Gehalt entsprechenden Menge (s. o.) doppelt sublim. Schwefelblüte versetzt; auf den Kolben wird ein Schlot aus Glas (Abb. 1a, b) aufgesetzt, der ein Versprühen praktisch verhindert und gleichzeitig als Rückflußkühler für die H_2SO_4 dient. Siedeerleichterer sind nicht nötig. Man heizt nun (in unserem Fall mit einer elektrischen Heizplatte) solange, bis aller S, der geschmolzen auf der schließlich konzentrierten schwefelsauren Lösung schwimmt, von der Oberfläche verdampft ist. Dann setzt man einen Al-Rohrmantel (oder ähnliches) von

[5] *N. Konopik* und *K. Szlaczka*, Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 205 (1951).

etwa Kolbenhöhe um den Kolben, wodurch auch vom Kolbenhals und Schlot die letzten Reste S zuverlässig vertrieben werden (beim Verwenden von Bunsenbrennern wird das Al-Rohr meist unnötig sein). Nach Abkühlen wird bei aufgesetztem Schlot mit H_2O verdünnt, Schlot und Kolbenhals werden abgespült, dann je nach der eingesetzten Menge H_2SO_4 auf 50 bis 70 ml verdünnt, mit Leitungswasser auf Zimmertemp. gekühlt, 2 ml konz. HCl zugesetzt (für As 1 Tropfen $^1/_{400}$ m KJ-Lösung[6]) und mit 0,1 n $KMnO_4$ titriert. Die Proben sollen möglichst bald nach der Reduktion titriert werden, um eine eventuelle Rückoxydation zu vermeiden. Der Titer wird mit p. a. As_2O_3 oder metall. Sb[7] gestellt. Für besonders genaue Analysen wird man den Titer der $KMnO_4$-Lösung ebenfalls durch Abrauchen mit S + konz. H_2SO_4 bestimmen. Eigene Versuche in dieser Richtung ergaben nur geringe Differenzen.

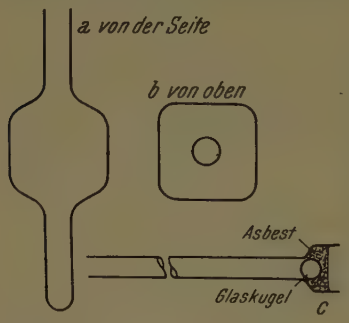


Abb. 1. a, b Schlot aus Glas; c Asbestfilter.

Enthält die Lösung *Chlorionen*, so kann man wegen der Flüchtigkeit der Chloride auch in schwefelsaurer Lösung nicht bis zur Bildung weißer Nebel einengen. In diesem Falle müssen nach Zusatz von HCl die Sulfide mit H_2S gefällt, abgetrennt und nach Abrauchen mit H_2SO_4 titriert werden. Das *Abrauchen mit Filter*, in der Literatur oft beschrieben, ist besonders für größere As- bzw. Sb-Mengen nicht zu empfehlen. *Zwiauer* schlägt vor, das Sulfid mit möglichst wenig heißer Na_2S $(NH_4)_2S$-Lösung (etwa halbgesätt.) vom Filter zu lösen, mit verd. Na_2S-Lösung nachzuwaschen, mit verd. H_2SO_4 anzusäuern und nach Zusatz von 3 bis 6 ml konz. H_2SO_4 abzurauchen. *K. Szlaczka* und *N. Konopik* verwenden für denselben Zweck ein selbstgefertigtes Asbestfilter[8] (Abb. 1c). Hierbei darf die Glaskugel nicht zu gut passen, um genügend schnell zu filtrieren. Den erweiterten Teil des Glasrohres fällt man mit in H_2O aufgeschlämmtem und gut durchmischtem Asbest (für *Gooch*-Tiegel). Läuft das Wasser von selbst durch das Filter ab, dann ist das Filter gut und es kann über einen Absaugtopf, meist bei sehr geringem Vakuum, abgesaugt werden. Nach Waschen mit H_2S-haltigem Wasser wird das nur geringe Mengen Niederschlag enthaltende Filter in den Kolben geblasen, mit verd. H_2SO_4 nachgespült, 3 bis 6 ml konz. H_2SO_4 zugegeben, abgeraucht usw. Die kleine Menge Asbest stört nicht.

2. Reduktion mit S-haltigen Verbindungen.

Es ist naheliegend, auch andere anorganische S-haltige Verbindungen auf ihre Eignung als Reduktionsmittel für As(V) und Sb(V) zu untersuchen, wobei im folgenden von den bereits genannten (SO_2 und alle nur SO_2 abgebenden Verbindungen) abgesehen werden kann. Wir haben z. B. *Na-Thiosulfat* geprüft (Beleganalysen vgl. Tabelle 1). Da Thio-

[6] Siehe Anm. 2, S. 144.

[7] *R. Fiala*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 242 (1949).

[8] Vgl. *N. Konopik* und *K. Szlaczka*, Mh. Chem. **83**, 292 (1952), besonders Anm. 6.

sulfat mit H_2SO_4 SO_2 *und* S ergibt, mit konz. H_2SO_4 überdies noch H_2S, reduziert es ebenfalls sehr wirksam. Nur muß der geschmolzene S, der stets Sulfid einschließt, wirklich völlig verdampft werden. Thiosulfat wurde zur Reduktion von As(V) auf einen Vorschlag von *W. Samter* bereits von *K. K. Järvinen*[9] mit Erfolg verwendet.

E. Rupp und *G. Siebler*[10] wählten als Reduktionsmittel für As(V) sowie für schwer reduzierbare, organische As-Verbindungen (wie Na-Kakodylat) *K-Rhodanid*, das mit konz. H_2SO_4 in die wirksamen Bestandteile CO, SO_2, S und H_2S zerfällt.

Wenn auch beide untersuchten Verbindungen sowohl rasch reduzierende Stoffe als auch dauernd wirksamen S abspalten, bieten sie doch gegenüber Schwefelblüte keinen nennenswerten Vorteil.

Synthese höherkondensierter Ringsysteme durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle unter Verknüpfung und Ringschluß.

VIII., kurze Mitteilung: Über die Struktur des Kohlenwasserstoffes aus Picen und Benzol.

Von

A. Zinke, R. Ott und O. Schuster.

Mikroanalysen: **R. Kretz.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 20. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Nov. 1952.)

Für die Struktur des aus Picen und Benzol mit Aluminiumchlorid durch intermolekulare Dehydrierung unter Verknüpfung und Ringschluß darstellbaren Kohlenwasserstoffes kommen die Formeln I und II in Betracht[1]. Die Ergebnisse des oxydativen Abbaues entscheiden zugunsten der Formel II; demnach ist der fragliche Kohlenwasserstoff das 1,2-, 4,5-, 8,9-Tribenzpyren.

Wie in der vorangehenden Mitteilung[1] beschrieben, entsteht bei der Oxydation des aus Picen und Benzol erhaltenen Kohlenwasserstoffes mit Natriumbichromat in Eisessig ein in rotvioletten Nadeln kristallisierendes Chinon $C_{28}H_{14}O_2$; als Nebenprodukt bildet sich schon unter diesen Versuchsbedingungen in geringer Menge eine in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung, die bei schärferen Bedingungen zum Hauptprodukt wird. Der Analyse nach ist dieses zweite Oxydationsprodukt

[9] Z. analyt. Chem. **62**, 188 (1923).
[10] Arch. Pharmaz. **262**, 14 (1924).
[1] *A. Zinke, R. Ott* und *O. Schuster*, Mh. Chem. **83**, 1100 (1952).

ein Dichinon $C_{26}H_{12}O_4$. Seine Entstehung muß über das rotviolette Chinon erfolgen, denn dieses läßt sich mit Chromsäure in Eisessig fast quantitativ zu dem in gelben Nadeln kristallisierenden Dichinon abbauen. Offenbar werden hierbei ein Ring aufgespalten und zwei Kohlenstoffatome abgesprengt.

Dieses Dichinon scheint mit dem von *D. Radulescu* und *F. Barbulescu*[2] auf anderem Wege dargestellten 1,2-Benz-3,4-phthaloyl-anthrachinon (IV) identisch zu sein. Die Produkte haben fast denselben Schmelzpunkt (287° unkorr. bzw. 285° unkorr.[2]) und gleichen sich auch in einigen anderen Eigenschaften (Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure, Kristallfarbe, Kristallform). Die genannten Autoren geben an, daß durch reduzierende Acetylierung dieser Verbindung ein Diacetylderivat einer Furoverbindung VIII, bei der Zinkstaubdestillation ein Oxyd des Benznaphth-anthracens IX entstehen soll. Mit diesen Befunden stehen allerdings die Ergebnisse der von uns durchgeführten analogen Versuche in Widerspruch. Die reduzierende Acetylierung unseres Dichinons liefert eine Tetraacetylverbindung (VI), die Zinkstaubdestillation einen in hellgelben Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff VII mit dem Schmp. 239 bis 240°.

Wie die für das Oxydationsprodukt angenommene Dichinonformel IV erwarten läßt, bildet sich bei der Umsetzung mit Hydrazin in siedendem Pyridin ein Azin, das in roten Nadeln kristallisiert (Schmp. 310 bis 311° unkorr.) und dessen Analysenwerte gut mit den für die Formel V berechneten übereinstimmen.

Die Ergebnisse unserer Abbauversuche entscheiden demnach zugunsten der Formel II für den Ausgangskohlenwasserstoff. Das bei seiner Oxydation zunächst entstehende Chinon kann entweder eine Verbindung der Formel IIIa oder IIIb sein. Eine Ringaufsprengung kann bei der Bildung dieses Chinons noch nicht stattgefunden haben, da aus ihm durch Zinkstaubdestillation der Ausgangskohlenwasserstoff rückgebildet wird. Der weitere Abbau führt dann zum Dichinon IV, dessen Struktur durch das Azin V bewiesen erscheint. Aus IV läßt sich durch Zinkstaubdestillation der Kohlenwasserstoff VII, das 1,2-Benz-3,4-(2′,3′)-naphth-anthracen gewinnen.

Würde dem Ausgangskohlenwasserstoff die Formel I zukommen, müßte sein Abbau wohl wie der des 1,2-, 4,5-Dibenzpyrens verlaufen[3] und über ein Chinon eine der Abbausäure dieses Kohlenwasserstoffes analoge Säure ergeben. Auch die Bildung eines Dichinons wäre bei einem Kohlenwasserstoff I schwer erklärbar.

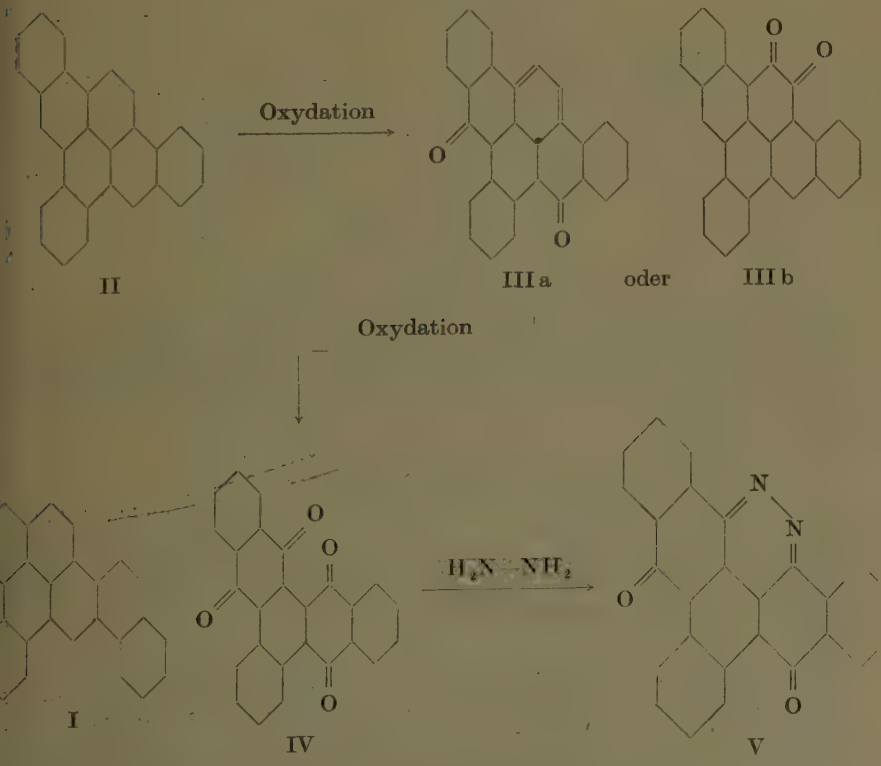
[2] Chem. Zbl. **1943 I**, 623; Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry, Ser. III, Volume 14, Supplement, S. 799 s, Elsevier Publishing Company Amsterdam, 1951. Die Originalabhandlung ist uns leider nicht zugänglich.

[3] *A. Zinke* und Mitarbeiter, Mh. Chem. **81**, 783 (1950); **82**, 348, 359, 480, 946 (1951).

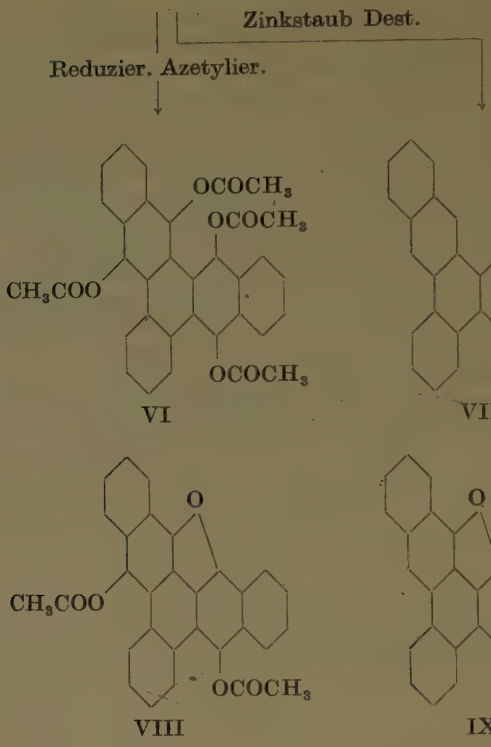
Radulescu und *Barbulescu* schreiben dem bei der reduzierenden Acetylierung ihres Dichinons erhaltenen Acetylderivat die Formel VIII, dem Zinkstaubdestillationsprodukt die Formel IX zu. Diese Annahme mag vielleicht dadurch zustande gekommen sein, daß diese Forscher nicht vollständig umgesetzte Produkte analysierten.

Ein Tribenzpyren II wurde schon von *E. Clar*[4] beschrieben. Er erhielt es durch Dehydrierung des 9,10-Dibenzyl-oktahydro-anthrazens. *Clar* gibt für sein Produkt einen Schmp. von 297° unkorr. an, in konz. Schwefelsäure soll es sich beim Erwärmen olivgrün lösen, die Lösung in Xylol blau fluoreszieren. Unser Kohlenwasserstoff löst sich in konz. Schwefelsäure bei vorsichtigem, schwachem Erwärmen zunächst grün mit roter Fluoreszenz; nach kurzer Zeit schlägt die Farbe über blau in violettrot mit grüner Fluoreszenz um. Der Schmp. liegt wesentlich höher als *Clar* angibt (322 bis 323° unkorr. bzw. 331 bis 332° korr.). Vielleicht war das *Clar*sche Produkt noch mit Dibenzperylen verunreinigt, das nach seinen Angaben als Nebenprodukt bei seiner Synthese entsteht. Diese Annahme würde auch erklären, daß die Lösung des *Clar*schen Kohlenwasserstoffes in Xylol blau fluoresziert, während der von uns dargestellte sich ohne Fluoreszenz in diesem Mittel löst.

Formelübersicht.



[4] J. chem. Soc. London **1949**, 2168.



Experimenteller Teil.

1,2-Benz-3,4-phthaloyl-antrachinon IV.

Die Verbindung entsteht, wie oben erwähnt, als Nebenprodukt der Darstellung des Chinons III[1]. Zur Isolierung verdünnt man nach Abtrennen des rotvioletten Chinons die Eisessigmutterlauge mit heißem Wasser und reinigt die in hellgelben Flocken abgeschiedene Substanz wie unten beschrieben. Ausbeute gering.

Mit wesentlich besserer Ausbeute erhält man es durch direkte Oxydation des Tribenzpyrens II mit Chromsäure in Eisessig:

Man oxydiert 1 g des Kohlenwasserstoffes in 50 ccm siedendem Eisessig durch Zutropfen einer Lösung von 10 g Chromsäureanhydrid in 100 ccm Eisessig. Nach 3stündigem Kochen läßt man erkalten, wobei sich das Dichinon in hellgelben, glitzernden Plättchen abscheidet. Ausbeute 0,5 g.

Auf analoge Art kann man das Dichinon auch aus dem Chinon III darstellen:

0,1 g Chinon III wird mit 10 ccm Eisessig unter Zutropfen einer Lösung von 0,5 g CrO_3 in 10 ccm Eisessig 2 Stdn. siedend oxydiert. Auch hier scheidet sich das Oxydationsprodukt in gelben, glitzernden Plättchen ab.

Zur Entfernung von Beimengungen läßt man zunächst die Lösung des Dichinons in Benzol durch eine Aluminiumoxydsäule fließen und kristallisiert das durch Einengen des Filtrats gewonnene Dichinon mehrmals aus Toluol um.

Gelbe Nadeln (aus Toluol) mit dem Schmp. 287° unkorr., wenig löslich in kalten Benzolkohlenwasserstoffen und Eisessig, jedoch gut löslich in diesen Mitteln in der Siedehitze. Aus Eisessig scheidet es sich in glitzernden, gelben Plättchen ab. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orangerot, die Küpe orangefarben, beim Schütteln mit Luft scheidet sich das Dichinon wieder in gelben Flocken ab.

$C_{26}H_{12}O_4$ (388,4). Ber. C 80,40, H 3,12. Gef. C 80,35, H 3,26.

Azin V.

Eine siedende Lösung von 0,1 g Dichinon IV in 3 ccm Pyridin wird mit 0,5 g Hydrazinhydrat versetzt und nach 1stündigem Kochen die violettrote Reaktionsflüssigkeit mit verd. Salzsäure angesäuert. Das in violettroten Flocken abgeschiedene Azin wird zunächst durch Umküpen und dann durch Umkristallisieren aus Xylol gereinigt.

Dunkelrote Nadeln, Schmp. 310 bis 311° (unkorr.). In kalter konz. Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, die beim Erhitzen in rotviolett umschlägt. Die Küpe ist kirschrot, durch Reoxydation scheidet sich das Azin nach Dunkelrotfärbung der Küpe in violettroten Flocken ab.

$C_{26}H_{12}O_2N_2$ (384,4). Ber. C 81,24, H 3,15, N 7,29. Gef. C 81,50, H 3,39, N 7,13.

Tetraacetylverbindung VI.

0,1 g feingepulvertes Dichinon wird mit 6 ccm siedendem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Zinkstaub und wasserfreiem Natriumacetat zur Reaktion gebracht. Die zunächst orangerote Flüssigkeit färbt sich hellgelb. Nach 1stündigem Sieden läßt man erkalten, wäscht mit Eisessig und dann mit heißem Wasser. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol erhält man die Tetraacetylverbindung in feinen, weißen Nädelchen, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen ab 250° verfärben und bei etwa 275° zersetzen.

In Toluol und Eisessig ist die Verbindung in der Kälte wenig, in der Hitze gut löslich. Die Lösungen in Toluol sind farblos, die in Eisessig gelb. Kalte konz. Schwefelsäure löst erst violettrot, die Lösung wird besonders beim Erwärmen rot. Durch Erhitzen mit alkohol. Lauge läßt sie sich leicht zum Dichinon verseifen.

$C_{34}H_{24}O_8$ (560,5). Ber. C 72,85, H 4,32. Gef. C 73,44, H 4,53.

1,2-Benz-3,4-(2',3')-naphth-anthracen VII.

Ein Gemenge von 0,5 g Dichinon IV mit der 20fachen Menge Zinkstaub wird in der üblichen Art im H_2-Strom über Zinkbimsstein destilliert. Zur Reinigung wird das orangegelbe Destillat zunächst im CO_2-Strom im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei etwa 200 bis 260° sublimiert, die Benzollösung der so erhaltenen gelben Nadeln durch eine Aluminiumoxydsäule geschickt, dann eingeengt und die Abscheidung mehrmals aus Benzol umkristallisiert.

Hellgelbe Nädelchen, Schmp. 239 bis 240° (unkorr.). Der Kohlenwasserstoff ist in heißem Benzol und Toluol sehr leicht löslich, in kalter Schwefelsäure nicht, beim Erwärmen sehr leicht mit schwach rosa Farbe. Durch Natriumbichromat in siedendem Eisessig erfolgt Rückoxydation zum Dichinon (IV).

$C_{26}H_{16}$ (328,1). Ber. C 95,09, H 4,91. Gef. C 95,19, H 4,91.

Charakteristische Ultrarot-Frequenzen von organischen Verbindungen mit der (C—O—C)-Gruppierung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Tschamler und R. Leutner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 26. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dez. 1952.)

Eine systematische Durchsicht aller einschlägiger organischer Verbindungen zeigt, daß es folgende Verknüpfungsmöglichkeiten der (C—O—C)-Gruppierung in organischen Molekülen gibt:

1. —C—O—C—
2. =C—O—C=
3. =C—O—C—

Alle drei Typen können sowohl in kettenförmigen als auch in cyclischen Molekülen vorkommen; weiters kann noch bei *Typ 1* einerseits eine ein- oder mehrfache Wiederholung und andrerseits die der (C—O—C)-Gruppierung nahestehende (C—O—C—O—C)-Verknüpfung auftreten. Nicht ohne Bedeutung, besonders bei *Typ 3*, ist auch, ob das Molekül in Bezug auf die (C—O—C)-Gruppierung symmetrisch oder unsymmetrisch gebaut ist.

Die Ultrarot-Spektren der Literatur, ergänzt durch zahlreiche eigene Aufnahmen, führen zu folgender eindeutiger Systematik aller (C—O—C)-Gruppierung enthaltenden Verbindungen, die in Abb. 1 mit wenigen Beispielen für jede Gruppe dargestellt ist:

a) Kettenförmige und cyclische Verbindungen (ohne wesentliche Ringspannung) des *Typ 1* (Abb. 1, Gruppen I und V) weisen eine intensive und breite Bande (antisymmetrische C—O—C-Dehnfrequenz) im Bereich zwischen 1150 und 1080 cm^{-1} auf. Kettenförmige Moleküle mit (C—O—C—O—C)-Gruppierung (Abb. 1, Gruppe III) besitzen in demselben Frequenzbereich mindestens zwei intensive Banden; cyclische Verbindungen dieser Art (Abb. 1, Gruppe VII) zeigen meistens ein Dublett zwischen 1160 und 1120 cm^{-1} und eines zwischen 1110 und 1050 cm^{-1} (Zahl der auftretenden ultrarot-aktiven Banden abhängig von der Symmetrie des Moleküls und den damit verbundenen Auswahlregeln).

b) Kettenförmige und cyclische Verbindungen des *Typ 2* (Abb. 1, Gruppen II und VI) besitzen eine intensive und breite Bande (antisymmetrische C—O—C-Dehnfrequenz) zwischen 1240 und 1150 cm^{-1}. Ein System von konjugierten Doppelbindungen an der (C—O—C)-Gruppierung erhöht noch etwas die Frequenzlage.

Es tritt demnach bei *Typ 2* gegenüber *Typ 1* eine deutlich feststellbare Frequenzerhöhung auf.

Sitzt bei der (C—O—C—O—C)-Gruppierung am C-Atom zwischen den O-Atomen eine *Doppelbindung* (Abb. 1, Gruppe IV), so kommt es

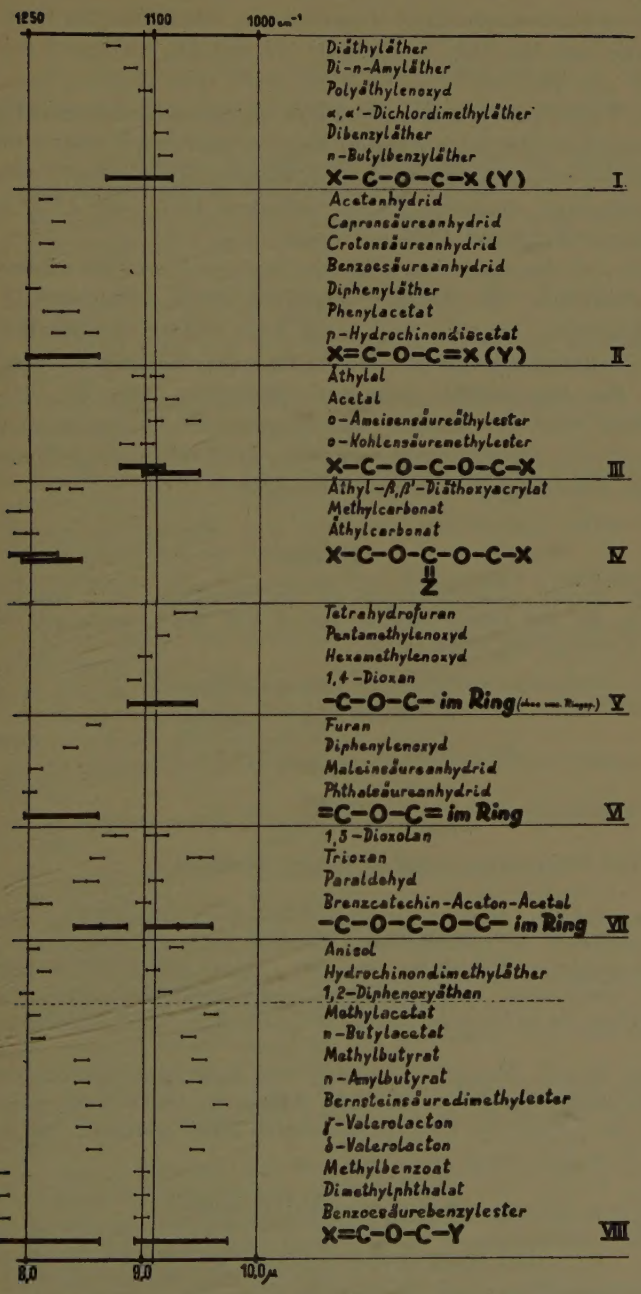

1250
1100
1000 cm⁻¹
Diäthyläther
Di-n-Amyläther
Polyäthylenoxyd
α,α'-Dichlordimethyläther
Dibenzyläther
n-Butylbenzyläther
X–C–O–C–X (Y) I
Acetanhydrid
Capronsäureanhydrid
Crotonsäureanhydrid
Benzoesäureanhydrid
Diphenyläther
Phenylacetat
p-Hydrochinondiacetat
X=C–O–C=X (Y) II
Äthylal
Acetal
o-Ameisensäureäthylester
o-Kohlensäuremethylester
X–C–O–C–O–C–X III
Äthyl-β,β'-Diäthoxyacrylat
Methylcarbonat
Äthylcarbonat
X–C–O–C–O–C–X IV
Z
Tetrahydrofuran
Pentamethylenoxyd
Hexamethylenoxyd
1,4-Dioxan
–C–O–C– im Ring V
Furan
Diphenylenoxyd
Maleinsäureanhydrid
Phthalsäureanhydrid
=C–O–C= im Ring VI
1,3-Dioxolan
Trioxan
Paraldehyd
Brenzcatechin-Aceton-Acetal
–C–O–C–O–C– im Ring VII
Anisol
Hydrochinondimethyläther
1,2-Diphenoxyäthan
Methylacetat
n-Butylacetat
Methylbutyrat
n-Amylbutyrat
Bernsteinsäuredimethylester
γ-Valerolacton
δ-Valerolacton
Methylbenzoat
Dimethylphthalat
Benzoesäurebenzylester
X=C–O–C–Y VIII
8,0
9,0
10,0 μ

Abb. 1.

ebenfalls zu einer eindeutigen Verschiebung des Dublettes nach höheren Frequenzen (vgl. in Abb. 1: Gruppe III mit IV, Gruppe I mit II oder Gruppe V mit VI).

c) Zu *Typ 3* gehören die gemischt aliphatisch aromatischen Äther, die aliphatischen oder aromatischen Ester aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren und die Laktone (Abb. 1, Gruppe VIII). Diese Verbindungen weisen stets eine intensive Bande zwischen 1270 und 1150 cm^{-1} und eine zwischen 1120 und 1030 cm^{-1} auf.

Es läßt sich demnach durch Beobachtungen innerhalb eines schmalen Frequenzbereiches der Ultrarot-Spektren (1300—1000 cm^{-1}) bei einfachen Molekülen bequem und rasch eine vorerst qualitative Aussage über die Verknüpfung von (C—O—C)-Gruppen mit den anderen Atomen machen. Bei kompliziert gebauten Molekülen mit der (C—O—C)-Gruppierung sind die Banden allerdings nicht immer intensiv genug, so daß man zur Identifizierung den Vergleich mit einer größeren Anzahl homologer Verbindungen heranziehen muß.

Errata.

In der Arbeit „Zur Kenntnis der Salpetersäure. X." von *A. Klemenc* [Mh. Chem. **83**, 334 (1952)] sollen auf S. 337 die Gleichungen 10, 11, 12, 16 und 17 richtig wie folgt lauten:

$$r = 1/2\,(2\,P_{HNO_2} - \mathrm{Ac}), \tag{10}$$

$$c = 1/4\,(2\,P_{HNO_2} - 5\,\mathrm{Ac}). \tag{11}$$

$$\mathrm{Ac} = c = r; \qquad P_{HNO_2} = 2\,r = 2\,c. \tag{12}$$

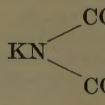
$$r = {}^1/_2\,P_{HNO_2}, \tag{16}$$

$$c = \mathrm{Ac} - {}^1/_2\,P_{HNO_2}. \tag{17}$$

Die Schlußfolgerungen bleiben jedoch bestehen.

In der Arbeit „Elektronenmikroskopische Untersuchung krankhafter Verkalkungsherde in menschlichen Geweben" von *F. Grasenick, A. Propst* und *M. Ratzenhofer* [Mh. Chem. **83**, 1062 (1952)] soll es auf S. 1067, Zeile 5 und 6 von unten statt „*u. a. ist an organische Calciumverbindungen zu denken*" richtig heißen: „*u. a. ist an fettsaures Calcium und an Calciumoxalat zu denken*".

In der Arbeit „Brommethylierung des Acetophenons" von *L. Schmid* und *H. Schultes* [Mh. Chem. **83**, 1184 (1952)] ist auf S. 1185 nach Zeile 11 von oben die Formel des Phthalimidkaliums falsch gedruckt. Sie soll richtig



lauten.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Hayek, E. und E. Rhomberg. Über Metall-Dialkyl-Phosphate 1318

Hromatka, O., C. Csoklich und I. Hofbauer. Über den Tropin-benzilsäureester 1321

Zigeuner, G. und H. Berger. Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. VIII. Mitt. 1326

Ziegler, E., W. Kaufmann und W. Klementschitz. Eine neue Synthese von Phenylglycin-N, N'-diphenylamidinen und ihre Cyclisierung zu Derivaten des Isatins 1334

Prey, V., E. Waldmann, F. Ludwig und H. Berbalk. Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues. IV. Mitt. 1344

Ludwig, F., E. Waldmann und V. Prey. Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues. V. Mitt. 1352

Tompa, H. Über den gegenwärtigen Stand der Thermodynamik von Polymerlösungen auf Grundlage statistisch-mechanischer Theorien. Vergleich von Experiment und Theorie 1356

Werner, E. Das Verhalten von Natriumpolysulfiden an der Quecksilber-Tropfkathode. III. Mitt. 1369

Werner, E. und N. Konopik. Das Verhalten von Schlippeschem Salz an der Quecksilber-Tropfkathode 1385

Klamann, D. Über die Reaktionsweise von Estern mit Pyridinhydrohalogeniden 1398

Kratzl, K. und G. Billek. Die Synthese von 1-Benzylisochinolinen mit Guajacyl-Gruppierung 1409

Hüttig, G. F. und R. Machenschalk. Die Anwendung gesteuerter Elektroden auf die elektrolytische Herstellung von innigen pulverförmigen Gemischen aus Eisen und Kupfer 1418

Wessely, F., K. Schlögl und E. Wawersich. Konstitutionsermittlung von Peptiden. II. 1426

Wessely, F., K. Schlögl und E. Wawersich. Konstitutionsermittlung von Peptiden. III. 1439

Halla, F. Die „reaktionslose" Pause in der Simultankinetik 1448

Eiter, K. und O. Svierak. Zur Konstitution des Folicanthins 1453

Brunner, O., E. Müllner und Gertraud Weinwurm. Zur Synthese von Echinochrom-Homologen. III. 1477

Brunner, O. und P. Hanke. Über die Umsetzung von α-Brom-β-methoxy-buttersäureester mit Natriummalonester 1485

Klamann, D. und G. Hofbauer. Über die Reduktion von Sulfosäurederivaten mit Bromwasserstoff. (Kurze Mitt.) 1489

Eiter, K. und E. Mrazek. Nachtrag zu unserer Arbeit: Über das angebliche β-(2-Chinolyl)-äthylamin von R. Hupe und A. Schrammer. (Kurze Mitt.) 1491

Konopik, N. und J. Zwiauer. Zur Reduktion von As(V) und Sb(V) mit S oder S-haltigen Verbindungen. (Kurze Mitt.) 1493

Zinke, A., R. Ott und O. Schuster. Synthese höherkondensierter Ringsysteme durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle unter Verknüpfung und Ringschluß. VIII., kurze Mitt. 1497

Tschamler, H. und R. Leutner. Charakteristische Ultrarot-Frequenzen von organischen Verbindungen mit der (C-O-C)-Gruppierung. (Kurze Mitt.). 1502

LED IN STACKS
OV 64F

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:
Professor Karl Myrbäck, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:
Fil. lic. Håkan Winberg, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen. — Finnland: A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Tolvonen, E. Tommila. — Norwegen: O. Hassel (Pres.), A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen. — Schweden: K. Myrbäck (Pres.), H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, E. Larsson, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,
Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr $ 8.50 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard, Nörregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par

W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans

Herausgegeben von der Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueil sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, Hag.

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jedes Monates) außer im September in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij. 1e Weteringplantsoen 8, Amsterdam, und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 25.— Gulden für die Niederlande und 26.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos. Büro der Redaktion: Lange Voorhout 5, Hag.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria